



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
Doctorado en Metalurgia y Materiales

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA
Doctorado en Electroquímica Ciencia y Tecnología

***“Síntesis, Caracterización y Aplicaciones de
Partículas $\text{Co}_x\text{-Ni}_{100-x}$ ”***

TESIS EN COTUTELA

Que para aspirar al grado de

DOCTOR EN METALURGIA Y MATERIALES
DOCTOR EN ELECTROQUIMICA CIENCIA Y TECNOLOGIA

Presenta:

M.C. Seydy Lizbeth Olvera Vazquez

Directores de Tesis:

Dra. Elsa M. Arce Estrada
Instituto Politécnico Nacional

Dra. Pilar Herrasti González
Universidad Autónoma de Madrid



Diciembre 2014





DEDICATORIA

A mi madre, Alicia Vázquez y a la memoria de mi padre, Francisco Olvera, por ser la base fundamental de lo que soy, por todo su cariño, apoyo y comprensión que me brindan y hoy y siempre.

A mi esposo y compañero, Víctor Hugo Gutiérrez, por ser un gran ejemplo a seguir, por todo el gran apoyo que me has brindado durante estos 13 años, por darme los ánimos suficientes para finalizar este proyecto, a pesar de un año de ausencia, te doy las gracias por estar conmigo durante todo este difícil proceso TE AMO.

A mi hijo Jonathan Edwin Gutiérrez, por soportar mi gran ausencia durante ese largo año que no pude estar contigo, por todo el tiempo que me has brindado para llegar a esta meta, pero sobre todo por ser un excelente hijo y estudiante, TE AMO chiquitín, eres mi gran orgullo.

A mi tío, Manuel Trigueros, por todos los consejos y gran apoyo que me has dado, por ser uno de mis tíos que aunque estés lejos, siempre estas al pendiente de nosotros.

A mis hermanas Deysi y Karen Olvera, a mi suegra Soledad y a todos mis compañeros y a todos aquellos que me brindaron su amistad y apoyo durante este periodo: Claudia, Josue, Enrique, Angelica, Marlenne, Laura, Merlina, Eva y Gerardo que de una u otra forma contribuyeron y compartieron conmigo estos momentos de felicidad y alegría.



AGRADECIMIENTOS

A mis directoras de tesis: Dra. Elsa M. Arce Estrada y Dra. Pilar Herrasti González por su gran apoyo, tiempo dedicado y consejos que me brindaron en todo momento, por su paciencia y su invaluable ayuda en la realización y dirección de este trabajo. Gracia también por haberme alentado a superarme y a realizar todos los propósitos de este trabajo.

Al Dr. Jorge Sánchez Marcos por todo su apoyo y consejos, ya que fue parte importante para llevar a cabo este trabajo, gracia por tus enseñanzas y tu invaluable tiempo que me ofreciste durante este periodo.

Al Dr. Carlos Ponce de León Albarrán por haberme recibido, apoyado y enseñado durante la estancia realizada.

Ing. Claudia Ramírez por todo su gran apoyo, su ayuda, su invaluable tiempo y aportaciones que me brindo durante la realización de este trabajo.

A todos los sinodales que participaron en la evaluación de este trabajo, por su apoyo y comentarios.

Al departamento de Ingeniería Metalúrgica de la ESIQIE-IPN por la formación recibida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) por el apoyo económico brindado.

A la Universidad Autónoma de Madrid y en especial al Departamento de Química Física Aplicada por la oportunidad de realizar un posgrado con doble titulación.

A la Universidad de Southampton y en especial a la facultad de Ingeniería y Medio Ambiente, por haberme recibido durante un corto periodo.



INDICE

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| INDICE DE TABLAS | i |
| INDICE DE FIGURAS | iii |
| RESUMEN | ix |
| ABSTRACT | xi |
| INTRODUCCION | xii |
| I. ANTECEDENTES | 1 |
| 1.1. Nanomateriales | 1 |
| 1.1.1. <i>Propiedades de los nanomateriales</i> | 3 |
| 1.1.2. <i>Métodos de fabricación de nanomateriales</i> | 14 |
| 1.2. Aleaciones Ni-Co | 18 |
| 1.2.1. <i>Comportamiento electrocatalítico</i> | 21 |
| II. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 24 |
| 2.1 Síntesis de Co-Ni | 24 |
| 2.1.1 <i>Molienda mecánica</i> | 24 |
| 2.1.2 <i>Electrodeposición</i> | 25 |
| 2.1.3 <i>Síntesis hidrotermal</i> | 27 |
| 2.2 Caracterización estructural | 28 |
| 2.2.1 <i>Difracción de Rayos X</i> | 28 |
| 2.2.2 <i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</i> | 28 |
| 2.2.3 <i>Espectroscopia de Absorción de Rayos X Cercana al Borde y Absorción de Rayos X de Estructura Fina Extendida</i> | 29 |
| 2.2.4 <i>Espectroscopia de Fotones Emitidos por Rayos X</i> | 29 |
| 2.3 Propiedades magnéticas | 29 |
| 2.4 Caracterización electroquímica | 30 |
| 2.4.1 <i>Resistencia a la corrosión</i> | 30 |
| 2.4.2 <i>Preparación de los electrodos de trabajo</i> | 31 |
| 2.4.3 <i>Evaluación electrocatalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)</i> .. | 31 |



| | | |
|-------|----------------------------------------------------------------|-----|
| 2.4.4 | Reacción redox modelo: efecto de la transferencia de masa..... | 32 |
| III. | RESULTADOS..... | 34 |
| 3.1 | Síntesis por Molienda Mecánica | 34 |
| 3.1.1 | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X | 34 |
| 3.1.2 | Difracción de Rayos X (XRD) | 39 |
| 3.1.3 | Espectroscopia de absorción de rayos X..... | 44 |
| 3.1.4 | Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 52 |
| 3.1.5 | Curvas de magnetización | 54 |
| 3.1.6 | Resistencia a la corrosión..... | 57 |
| 3.2 | Síntesis por Electrodepósito | 65 |
| 3.2.1 | Estudio voltamperométrico de los procesos Redox | 65 |
| 3.2.2 | Electrodepósito a corriente constante..... | 70 |
| 3.2.3 | Microscopia Electrónica de Barrido | 70 |
| 3.2.4 | Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)..... | 75 |
| 3.2.5 | Difracción de rayos X | 79 |
| 3.2.6 | Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X | 82 |
| 3.2.7 | Curvas de Magnetización | 86 |
| 3.2.8 | Resistencia a la corrosión..... | 88 |
| 3.2.9 | Reacción redox modelo: efecto de transferencia de masa..... | 91 |
| 3.3 | Síntesis Hidrotermal..... | 98 |
| 3.3.1 | Microscopia Electrónica de Barrido | 98 |
| 3.3.2 | Difracción de Rayos X..... | 101 |
| 3.3.3 | Resistencia a la corrosión..... | 103 |
| 3.3.4 | Reacción de Reducción de Oxígeno | 105 |
| | CONCLUSIONES | 118 |
| | CONCLUSIONS..... | 120 |
| | BIBLIOGRAFÍA..... | 121 |



INDICE DE TABLAS

| Tabla | Descripción | Página |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1 | Parámetros electroquímicos de aleaciones Ni-Co, determinados a partir de las curvas de polarización. | 21 |
| 2 | Parámetros variables para el material Co-Ni durante el proceso de molienda. | 24 |
| 3 | Variación de la concentración para las diferentes aleaciones Co-Ni | 27 |
| 4 | Análisis cuantitativo del pico de Ni2p antes y después del bombardeo. | 38 |
| 5 | Análisis cuantitativo del pico de Co2p. | 39 |
| 6 | Parámetros de red y tamaño de grano cristalino para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ variando el tiempo de molienda. | 42 |
| 7 | Parámetros de red y tamaño de grano cristalino para $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ a 20h de molienda. | 43 |
| 8 | Análisis EXAFS en el borde K del Co de las muestras sintetizadas y de Co metálico. | 50 |
| 9 | Análisis EXAFS en el borde K del Ni de las muestras sintetizadas y de Ni metálico. | 50 |
| 10 | Morfología y tamaño de partícula, de los materiales sintetizados. | 54 |
| 11 | Magnetización de saturación de los materiales sintetizados | 56 |
| 12 | Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización en 0.5 M de NaOH, NaCl y H_2SO_4 | 60 |
| 13 | Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización en 0.5 M NaCl a 40 h de molienda | 64 |
| 14 | Relaciones molares y de % en peso presentes en el electrolito | 66 |
| 16 | Resultados del microanálisis obtenido mediante EDX. | 73 |
| 16 | Posición 2 θ de reflexiones y tamaño de grano cristalino para $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ | 82 |



| Tabla | Descripción | Página |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 17 | Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización en 0.5 M de NaOH, NaCl y H ₂ SO ₄ | 91 |
| 18 | Dimensiones de la celda de flujo y características del electrolito. | 97 |
| 19 | Constantes en la correlación adimensional $Sh = aRe^b Sc^{0.33} Le^{0.33}$ | 98 |
| 20 | Resultados del microanálisis obtenido mediante EDX. | 101 |
| 21 | Parámetros de red y tamaño de grano cristalino para Co ₅₀ Ni ₅₀ variando el método de síntesis. | 103 |
| 22 | Parámetros obtenidos a partir de las curvas de Polarización de Co ₅₀ Ni ₅₀ en 0.5 M de NaOH, NaCl y H ₂ SO ₄ | 104 |
| 23 | Parámetros de resistencia a la corrosión para Co ₅₀ Ni ₅₀ en NaCl 0.5 M, obtenidos por molienda, electrodeposición y síntesis hidrotermal. | 105 |
| 24 | Coeficientes de difusión, concentración de oxígeno disuelto y viscosidad cinemática en medio alcalino. | 108 |
| 25 | Relación de pendientes teóricas y experimentales de la ecuación de Koutecky-Levich, y número de electrones transferidos en medio alcalino. | 109 |
| 26 | Coeficientes de difusión, concentración de oxígeno disuelto y viscosidad cinemática de cada electrolito empleado | 111 |
| 27 | Relación de pendientes teóricas y experimentales de la ecuación de Koutecky-Levich, y número de electrones transferidos en medio ácido. | 112 |
| 28 | Corrientes cuasilimites de difusión de Co ₅₀ Ni ₅₀ a diferentes velocidades de rotación y en diferentes electrolitos. | 112 |
| 29 | Parámetros cinéticos, determinados a partir de datos experimentales a 25°C, para Co ₅₀ Ni ₅₀ en diferentes electrolitos. | 116 |



INDICE DE FIGURAS

| Figura | Descripción | Página |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1 | Fracción de átomos superficiales de materiales. | 1 |
| 2 | Clasificación de los nanomateriales. | 2 |
| 3 | Níquel nanocristalino producido por electrodeposición. | 3 |
| 4 | Efecto del tamaño de grano en las fracciones volumétricas. | 4 |
| 5 | Modificación de propiedades, asociadas a los materiales nanoestructurados. | 5 |
| 6 | Cambio de dureza en función del tamaño de grano para Ni nanocristalino. | 7 |
| 7 | Clasificación de magnetismo. | 8 |
| 8 | Diagrama de equilibrio de fases para aleaciones Ni-Co. | 18 |
| 9 | Morfologías obtenidas de aleaciones NiCo: a) Nanoanillos, b) Nanocadenas, c) Nanopesas, d) Nanoalambres, e) Nanotubos, y f) Nanoesferas. | 19 |
| 10 | Molino Spex 8000 de alta energía. | 25 |
| 11 | Montaje de celda electroquímica aplicando campo. | 26 |
| 12 | Descripción de síntesis hidrotermal. | 27 |
| 13 | Magnetómetro de muestra vibrante. | 30 |
| 14 | Electrodo de Disco Rotatorio. | 31 |
| 15 | Montaje de la celda de flujo. | 32 |
| 16 | Conexiones a bomba de recirculación y depósito de electrolito. | 33 |
| 17 | Espectro de XPS de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ a 5 h de molienda. | 34 |
| 18 | Espectro de XPS de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ a 40 h de molienda. | 35 |
| 19 | Espectro XPS monocromático de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ molida a 20 y 40h. | 36 |
| 20 | Análisis del pico correspondiente a $\text{Ni}_{2\text{P}}$ de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ a 40 h de molienda, a) antes y b) despues del bombardeo. | 37 |



| Figura | Descripción | Página |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 21 | Esquema de (a) antes y (b) después del bombardeo con iones de Ar^+ . | 37 |
| 22 | Análisis del pico correspondiente a Co_2P de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ a 40 h de molienda, a) antes y b) después del bombardeo. | 38 |
| 23 | Difractogramas de rayos X para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ obtenida después de 5, 20 y 40 h de molienda. | 40 |
| 24 | Difractogramas de rayos X para $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtenida a 20 h de molienda. | 42 |
| 25 | Datos de absorción de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ (5, 20 y 40 h) y el Co-metálico. | 45 |
| 26 | Espectro XANES normalizado para las muestras; $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ después de 5, 20, y 40 h de molienda, a) junto con el Co metálico y óxidos en el borde K del Co, b) junto con el Ni y óxidos en el borde K del Ni. | 46 |
| 27 | Espectro XANES normalizado para las muestras $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ a 20h de molienda, a) borde K de Co, b) borde K de Ni. | 47 |
| 28 | Transformada de Fourier de la señal de EXAFS obtenida en borde K de Ni. | 48 |
| 29 | Transformada de Fourier de la señal de EXAFS obtenida en el borde K de Co. | 49 |
| 30 | Micrografías de SEM para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ variando el tiempo de molienda, en la imagen derecha se muestran los mapeos obtenidos para cada tiempo de molienda. | 52 |
| 31 | Micrografías de SEM para $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ variando el tiempo de molienda, en la imagen derecha se muestran los mapeos obtenidos para cada tiempo de molienda. | 53 |
| 32 | Curvas de histéresis, magnetización vs campo magnético aplicado para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ a 5, 20 y 40 h de molienda | 55 |
| 33 | Curvas de histéresis, magnetización vs campo magnético aplicado para $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ a 40 h de molienda | 56 |
| 34 | Curvas de polarización correspondientes a $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ a 5 h, 20 h y 40 h de molienda, en 0.5 M de a) NaOH, b) NaCl y c) H_2SO_4 . | 58 |
| 35 | Variación de la j_{corr} con el tiempo de molienda en NaOH, NaCl y H_2SO_4 | 61 |



| Figura | Descripción | Página |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 36 | Curvas de polarización a 40 h de molienda en 0.5 M de NaCl $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ | 64 |
| 37 | Voltametría cíclica para las disoluciones A , B y D , $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$. | 67 |
| 38 | Voltametría cíclica para las disoluciones C , D y E, a partir a partir de una disolución de $\text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{sacarina}$, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$ | 69 |
| 39 | Voltametría cíclica para la disolución D a diferentes campos magnéticos, 0T, 0.1 T y 0.5 T, a partir de una disolución de $\text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{sacarina}$, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$ | 70 |
| 40 | Micrografías SEM de las películas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, obtenidas a partir de a) baño A, b) baño C, c) baño D, d) baño E y e) baño B. | 72 |
| 41 | Micrografías obtenidas mediante SEM, para los materiales sintetizados a partir de la disolución D, aplicando diferentes campos magnéticos. | 74 |
| 42 | Micrografías obtenidas mediante SEM, para los materiales sintetizados a partir de la disolución C, aplicando diferentes campos magnéticos. | 75 |
| 43 | Imágenes de AFM para la película $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, sintetizada mediante electrodeposición a partir del baño D en presencia y ausencia de sacarina. | 77 |
| 44 | Imágenes de AFM para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, sintetizadas mediante electrodeposición a partir del baño D, en presencia y ausencia de campo magnético. | 77 |
| 45 | Imágenes obtenidas mediante AFM para las películas de $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ obtenidas mediante electrodeposición a partir de los baños C, D y E respectivamente. | 78 |
| 46 | Curva PSD calculada para: $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ y $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ aplicando campo magnético y para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en ausencia de campo. | 80 |
| 47 | Difractogramas para $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ obtenidos por electrodeposición a -8 mA cm^{-2} durante 10 minutos. | 81 |
| 48 | Difractogramas de rayos X obtenidos a partir de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, aplicando un campo magnético variable durante el proceso de electrodeposición. | 83 |
| 49 | Espectro XPS monocromático Ni3p y Co3p de películas $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ sintetizadas a partir de las disoluciones C, D y E. | 84 |



| Figura | Descripción | Página |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 50 | Espectro XPS monocromático Ni2p y Co2p de Co ₅₀ Ni ₅₀ sintetizada a partir de la disolución D, antes de la limpieza con iones Ar+ y después de la limpieza. | 86 |
| 51 | Curvas de histéresis, magnetización vs campo magnético aplicado para Co _x Ni _{100-x} obtenidas en ausencia de campo magnético. | 87 |
| 52 | Curvas de histéresis, magnetización vs campo magnético aplicado para Co ₅₀ Ni ₅₀ sintetizadas bajo diferentes intensidades de campo. | 88 |
| 53 | Curvas de polarización correspondientes Co ₃₀ Ni ₇₀ , Co ₅₀ Ni ₅₀ y Co ₇₀ Ni ₃₀ , en 0.5 M de a) H ₂ SO ₄ , b) NaCl y c) NaOH. | 90 |
| 54 | Curvas <i>E-j</i> para la reducción de Fe(CN) ₆ ³⁻ en una disolución 0.001M K ₃ Fe(CN) ₆ + 0.1M Na ₂ CO ₃ + 0.001M K ₄ Fe(CN) ₆ sobre a) Co ₅₀ Ni ₅₀ y b) Co ₇₀ Ni ₃₀ a diferentes velocidades de flujo, y una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ . | 93 |
| 55 | Gráfico de log <i>k_LA</i> vs log velocidad del electrolito, para la reducción de 0.001 M de ion FeCN ₆ ³⁻ , a) ●Co ₅₀ Ni ₅₀ y ▲Co ₇₀ Ni ₃₀ , a una velocidad de barrido de 5 mVs ⁻¹ . | 95 |
| 56 | Gráfico de log <i>Sh</i> vs log <i>Re</i> , para ●Co ₅₀ Ni ₅₀ y ▲Co ₇₀ Ni ₃₀ | 97 |
| 57 | Micrografías SEM de los polvos obtenidos mediante síntesis hidrotermal a diferentes composiciones a) Co ₃₀ Ni ₇₀ , b) Co ₅₀ Ni ₅₀ y c) Co ₇₀ Ni ₃₀ | 99 |
| 58 | Esquema del mecanismo de crecimiento de nanoestructuras Co-Ni | 100 |
| 59 | Difractograma de rayos X para Co ₅₀ Ni ₅₀ obtenida por síntesis hidrotermal | 102 |
| 60 | Curvas de polarización correspondientes de Co ₅₀ Ni ₅₀ en 0.5 M NaOH , H ₂ SO ₄ y NaCl | 103 |
| 61 | Curva de polarización característica en un EDR. Región 1, control por el transporte de masa. Región 2, control mixto. Región 3, control por transferencia de carga | 106 |
| 62 | Curvas de polarización de la RRO sobre Co ₅₀ Ni ₅₀ en NaOH 0.5 M <i>v</i> = 5 mV s ⁻¹ y <i>w</i> = 400, 900, 1800 y 2500 rpm. | 107 |



| Figura | Descripción | Página |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 63 | Diagrama de Koutecky-Levich obtenido de las curvas de polarización catódica de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio alcalino. | 109 |
| 64 | Curvas de polarización de la RRO sobre $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en NaCl 0.5 M $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ | 110 |
| 65 | Curvas de polarización de la RRO sobre $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en H_2SO_4 0.5 M $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ y $\omega = 400, 900, 1800$ y 2500 rpm . | 110 |
| 66 | Diagrama de Koutecky-Levich obtenido de las curvas de polarización catódica de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio ácido. | 111 |
| 67 | Orden de reacción del $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio ácido | 113 |
| 68 | Grafica de $\log j_K$ vs. E para la RRO sobre $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en H_2SO_4 0.5 M | 115 |





RESUMEN

Los materiales nanocrystalinos presentan numerosas aplicaciones tecnológicas de acuerdo a sus propiedades, algunas de las más importantes son: magnetismo, dureza, conductividad eléctrica y térmica, y resistencia a la corrosión, entre otras, las cuales se pueden controlar mediante el método y los parámetros de síntesis. En este trabajo se sintetizaron aleaciones de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ por tres diferentes métodos de síntesis: molienda mecánica, electrodeposición y síntesis hidrotermal. La cristalinidad y el orden de corto alcance fueron estudiados utilizando Difracción de Rayos X y Espectroscopia de Absorción de Rayos X. Los resultados mostraron que el proceso de molienda mecánica incrementó el número de vacancias, especialmente alrededor de los átomos de Co, mientras que el incremento en el tiempo de molienda disminuyó el tamaño de grano cristalino e incrementó la cristalinidad. La Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X permitió determinar la composición química superficial, la cual puso en evidencia la presencia de óxidos de níquel y cobalto superficiales. Las propiedades magnéticas fueron analizadas mediante las curvas de magnetización, el momento de saturación magnética de las muestras obtenidas por molienda mecánica fue de 101 emu g^{-1} , valor que disminuyó con el tiempo de molienda, y su valor fue proporcional a la concentración de cobalto. Las muestras obtenidas por electrodeposición se realizaron tanto en presencia como ausencia de campo magnético. Las muestras obtenidas en presencia de campo magnético no modificaron su valor de magnetización de saturación, sin embargo si modificó la morfología, el tamaño de la cristalita y la orientación preferencial de las aleaciones. En presencia de un campo magnético de 0.1 T, el tamaño de grano fue de 10-15 nm, mientras que, para un campo de 0.3 T, el tamaño de grano se incrementó de 20 a 25 nm debido a las interacciones magnéticas, mientras que la orientación preferencial varió de (200) a (111) en ausencia y presencia de campo magnético, respectivamente. Las curvas de polarización obtenidas en diferentes medios (NaOH , H_2SO_4 y NaCl) mostraron que la resistencia a la corrosión fue independiente del tamaño de partícula y de la morfología en los materiales sintetizados mediante molienda y electrodeposición, sin embargo los obtenidos por síntesis hidrotermal mostraron una menor resistencia a la corrosión, asociada a su morfología. Los materiales sintetizados por electrodeposición y síntesis hidrotermal no mostraron un buen desempeño en el estudio del transporte de masa del Fe^{3+} ni como electrocatalizadores en la Reacción de Reducción de Oxígeno.





ABSTRACT

The nanocrystalline materials present many technological applications according to their properties, some of most important are: magnetism, hardness, electrical and thermal conductivity, and corrosion resistance, among others, which can be controlled by the synthesis techniques and by the control of the involved parameters. In this work, were synthesized $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ alloys, by three different synthesis methods: mechanical alloying, electrodeposition and hydrothermal synthesis. The crystallinity and short range order were studied using X-Ray Diffraction and X-Ray Absorption Spectroscopy. The results show that the milling process increases the number of vacancies, especially around the Co atoms, while the milling time decreases the crystalline size and enhances the crystallinity. X-ray photoelectron spectroscopy allowed determines the surface chemical composition, which revealed the presence on the surface of nickel and cobalt oxides. The magnetic properties were analysed by magnetization curves, the magnetic saturation moment of the samples obtained by mechanical milling was approximately 101 emu g^{-1} , this value decreases with the mechanical alloying time, and it is proportional to the cobalt concentration. The samples obtained by electrodeposition, were synthesized in absence and presence of magnetic field. The samples obtained in presence of magnetic field not change their value of saturation magnetization, however modified their morphology, crystalline size and preferential orientation of the alloys. In presence of magnetic field of 0.1 T, the crystalline size was 10-15 nm, whereas for a magnetic field of 0.3 T, the crystalline size increases up 20-25 nm due to the magnetic interactions. Whereas, the preferential orientation changed of (200) to (111), in absence and presence of magnetic field, respectively. The polarization curves obtained in different media (NaOH , NaCl and H_2SO_4) show that the corrosion resistance was independent of the particle size and the morphology of the synthesized materials by milling and electrodeposition, however, the materials obtained by hydrothermal synthesis show a lower corrosion resistance due to their morphology. The materials synthesized by electrodeposition and hydrothermal not showed a good performance in the study of mass transport of Fe^{3+} or as electrocatalyst in the Oxygen Reduction Reaction.



INTRODUCCION

En la actualidad, los nanomateriales (NMs) han sido objeto de un gran número de investigaciones, tanto en la comunidad científica como en la industria [1, 2], ya que presentan un amplio rango de aplicaciones entre las que sobresalen, energía, medio ambiente, tecnologías médicas y componentes electrónicos, entre otras [3, 4]. Las propiedades de los NMs se pueden modificar de acuerdo a la aplicación que se desee, ya que estas dependen principalmente del tamaño y distribución del tamaño de la cristalita (< 100 nm), la composición química y la estructura cristalina, entre otras [4].

Dada la importancia de los NMs, se han desarrollado diversos métodos de síntesis, entre los cuales destacan la condensación de metales en atmósferas inertes [5, 6], deposición química en fase vapor [7], mecano-síntesis [8], procesos mecanoquímicos [9], síntesis hidrotermal [10], descomposición química [11] y electrodeposición [12].

Aunque el método electroquímico de depósito de metales es un método de síntesis muy antiguo, ha emergido como un proceso integral para la síntesis de diversas estructuras de tamaño nanométrico. Los nanomateriales preparados electroquímicamente se caracterizan por tener al menos una dimensión en el rango nanométrico, incluyendo multicapas de películas delgadas nanoestructuradas, nanoalambres, capas nanométricas de nanoalambres o partículas nanométricas embebidas en matrices metálicas [12].

Otro método mediante el cual es posible obtener nanoestructuras, es la síntesis hidrotermal, que se lleva a cabo por medio de reacciones químicas homogéneas o heterogéneas, en presencia de un solvente en un contenedor sellado a temperaturas y presiones mayores de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 atm . Una gran variedad de nanomateriales han sido obtenidos mediante esta técnica, tales como: metales, óxidos metálicos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos, nitruros y seleniuros, entre otros, con diferentes estructuras como nanotubos, nano-alambres y nanobarras [10].



La mecano-síntesis, es otra técnica utilizada para la síntesis de nanomateriales en la cual las partículas son repetidamente fracturadas y soldadas en frío, produciendo metales, aleaciones y compósitos con gran área superficial, alcanzando tamaños de cristalita que se encuentran en el rango nanométrico [13]. Cada una de estas metodologías ofrece características y propiedades distintas de los materiales obtenidos, lo que permite un sin número de aplicaciones.

Las aplicaciones de los NMs se incrementan día a día, principalmente debido a las nuevas o mejores propiedades, ya sean obtenidas de forma individual, o por combinación de varios elementos. Un ejemplo de ello son los elementos del grupo del hierro, como el níquel y el cobalto, cuyas propiedades químicas, físicas y mecánicas se pueden modificar al variar el tamaño de la cristalita, y en el caso de sus aleaciones, dependen también de su composición [14]. El níquel, el cobalto y sus aleaciones han sido utilizados en una amplia variedad de aplicaciones, la mayoría de las cuales requieren de resistencia al desgaste, a la corrosión y al calor, como por ejemplo cuando se utilizan en turbinas de avión, turbinas de vapor, aplicaciones médicas, sistemas nucleares y en la industria petroquímica [15]. Se ha demostrado que estos materiales poseen buenas propiedades magnéticas debido a su alta saturación de magnetización [16] y buena estabilidad térmica [17], las cuales pueden ser mejoradas variando la composición de la aleación, modificando el tamaño de la cristalita o bien, su estructura [18]. La combinación entre ambos metales permite obtener, en muchos casos, una mejora importante de las propiedades antes mencionadas comparadas con las que presentan individualmente.

Las principales aplicaciones de las aleaciones nanoparticuladas de Co-Ni son en fluidos magnéticos, almacenamiento de datos o en sistemas optoelectrónicos. También han presentado buena actividad electrocatalítica para la reacción de evolución de hidrógeno, reduciendo el sobrepotencial e incrementado la corriente de reacción [19], sin embargo, esta respuesta está limitada a tener al menos un 5% atómico de Co [20]. Además, han presentado un buen comportamiento anticorrosivo [21, 22], y se han empleado como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno [23].



Como ya se ha indicado, el método de obtención es determinante en las propiedades de los NMs ya que de él depende la estructura y el tamaño de cristalita, por lo que el objetivo de este trabajo fue sintetizar aleaciones Co-Ni con diferentes relaciones en % peso de Co-Ni mediante molienda mecánica, electrodeposición y síntesis hidrotermal, y correlacionar sus propiedades magnéticas, electrocatalíticas y de resistencia a la corrosión con su estructura y tamaño de cristalita.



I. ANTECEDENTES

1.1. Nanomateriales

Actualmente los nanomateriales representan un importante campo de estudio, ya que propiedades tales como la conductividad eléctrica, magnetismo, fluorescencia, dureza, esfuerzo y otras, pueden presentar diferencias con respecto a las que presentan los materiales con tamaño de cristalita en el rango micro- y macro-métrico. Esto es debido a que la fracción de átomos superficiales presentes, se incrementa a medida que el tamaño del cristal se reduce, aumentando de esta manera, la relación volumen/superficie de los materiales. De acuerdo a la Figura 1, un nanocluster de 1 nm, podría tener aproximadamente el 100% de sus átomos en su superficie, mientras que un material con un tamaño de cristal de 1 μm , solo presentaría el 0.1 %, por lo que sus propiedades físicas, químicas y mecánicas se modifican [24].

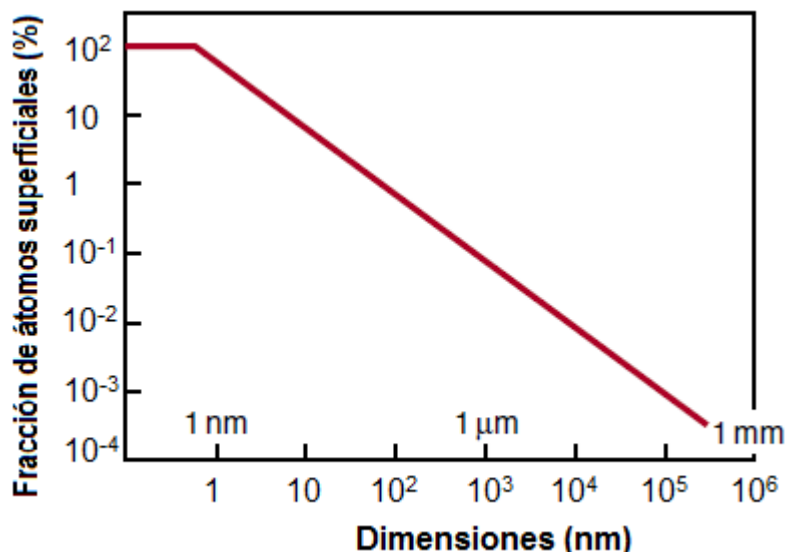


Figura 1. Fracción de átomos superficiales de materiales nano- y micro-estructurados [24].

Los nanomateriales se caracterizan por poseer cristalitas en un rango entre 1-100 nm, y pueden presentar cero, una, dos o tres dimensiones y sus estructuras básicas se pueden subdividir dentro de diferentes formas geométricas, por ejemplo, las estructuras



cero dimensionales son menores a 100 nm en todas sus dimensiones, tal es el caso de nanopartículas y nanoclusters; la estructura uno dimensional, incluye tubos, fibras o alambres con diámetros nanométricos en dos dimensiones a excepción de su longitud que puede o no tener escala nanométrica; las estructuras bidimensionales son representadas por capas o películas con grosores menores a 100 nm [25], mientras que, la estructura tridimensional no presenta escala nanométrica en ninguna de sus dimensiones, sin embargo está compuesta de granos en escala nanométrica, y está representada por los materiales nanocristalinos o nanocompuestos. La Figura 2 muestra la clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones.

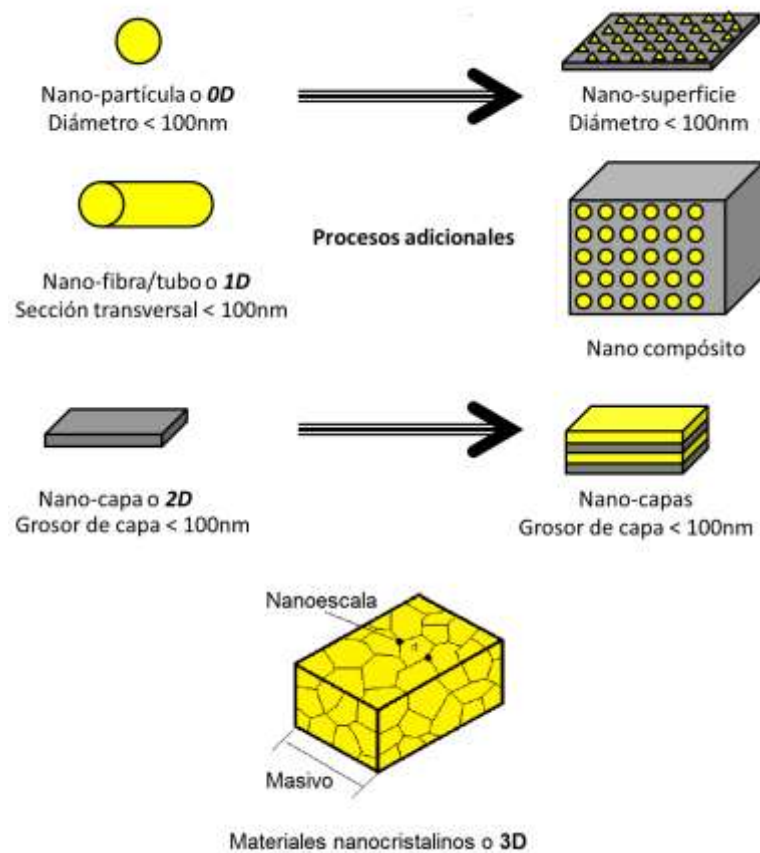


Figura 2. Clasificación de los nanomateriales (26).

Dentro de la clasificación estructural de los nanomateriales, existen tres clases principales: discretos, dispositivos a nanoescala y en masa. Los nanomateriales discretos, *nd*, son los materiales cero dimensionales (partículas) y uno-dimensionales

(fibras). Los materiales de dispositivos en nanoescala son típicamente los bidimensionales (películas delgadas), y los nanomateriales en masa son los materiales tridimensionales [24]. También pueden ser subclasificados de acuerdo al tamaño de cristal en materiales nanocristalinos, *nc*, que están compuestos por cristalitas < 100 nm y nanoestructurados, *ns* con mezclas de tamaños de cristal que incluyen tanto cristales en nanoescala (< 100 nm) como cristales convencionales (10-100 μm). En la Figura 3 se muestran dos imágenes de Ni nanocristalino. La Figura 3a, muestra la imagen obtenida mediante TEM convencional en donde se pueden apreciar los granos de la estructura con un tamaño promedio de 20 nm, en tanto que en la Figura 3b se muestra la imagen obtenida mediante TEM de alta resolución en donde es posible observar los límites de grano [25].

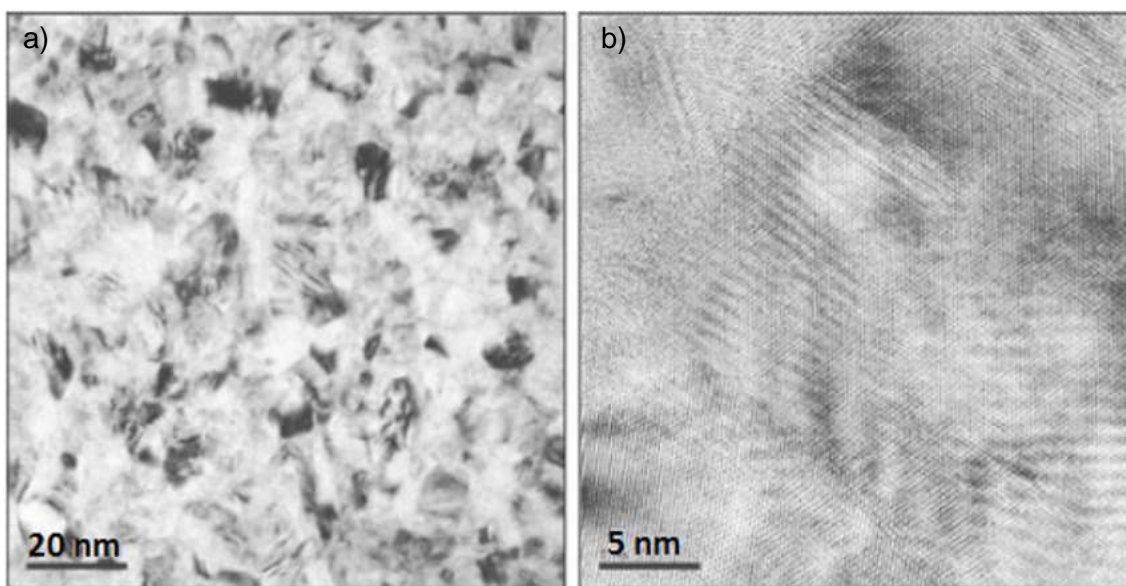


Figura 3. Níquel nanocristalino producido por electrodeposición
a) TEM convencional y b) HRTEM [25].

1.1.1. *Propiedades de los nanomateriales*

Algunas propiedades de los granos menores de 30 nm pueden ser explicadas considerando los límites de grano, uniones triples y regiones intercristalinas o interfases, sin embargo los granos de mayor tamaño podrían requerir el uso de la



fracción volumétrica de todas las interfases presentes [26]. Se ha demostrado que la fracción volumétrica de todas las interfases, se incrementa considerablemente a medida que el tamaño de grano se reduce.

La Figura 4, muestra la fracción volumétrica asociada con los límites de grano, uniones triples y la interfase, como función del tamaño de grano modelado, por Zhou y col [27].

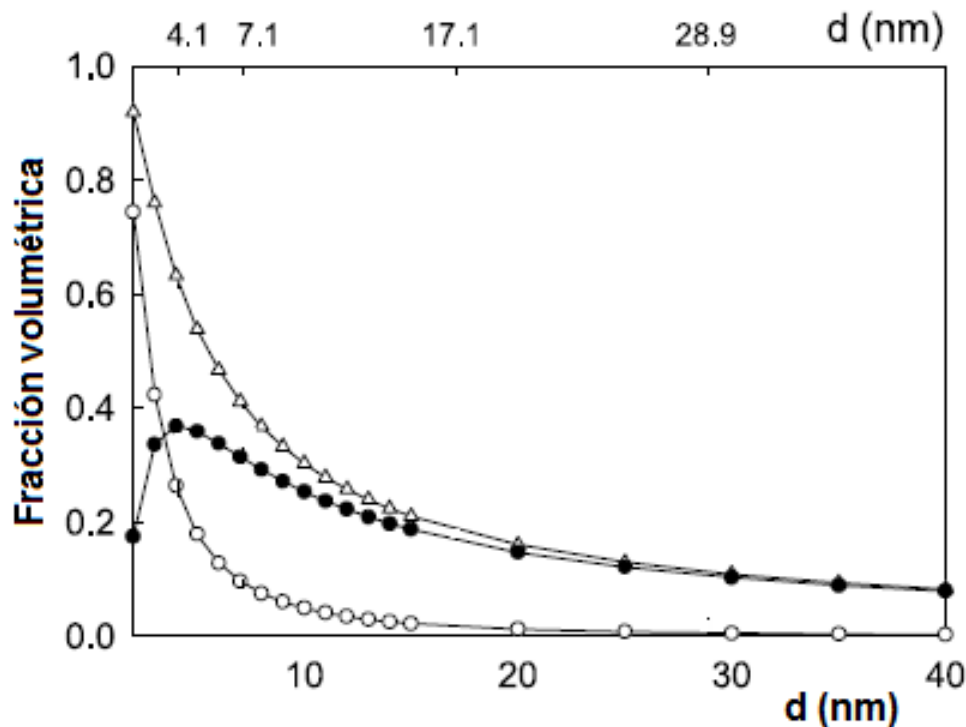


Figura 4. Efecto del tamaño de grano en las fracciones volumétricas calculadas para: Interfase \triangle , Límite de Grano \bullet y Unión Triple \circ [27].

Los resultados de este modelado indican que para tamaños de grano mayores a 30 nm, la contribución de las uniones triples a la fracción volumétrica total de la interfase es despreciable, comparada con la de los límites de grano, por lo que la fracción volumétrica que corresponde a la interfase se compone prácticamente de los átomos que se encuentran en los límites de grano. Sin embargo, para granos menores de 30 nm la fracción volumétrica de las uniones triples se incrementa más rápidamente que la que corresponde a los límites de grano. La consecuencia de esto es que la contribución



relativa de las uniones triples a la fracción volumétrica de la componente interfacial llega a ser comparable con la de los límites de grano, lo cual se cumple solo para granos menores a 20 nm. Para granos menores a 3 nm, la contribución de las uniones triples es dominante sobre la contribución de los límites de grano [27].

En los materiales policristalinos las uniones triples se conocen como defectos microestructurales, los cuales presentan propiedades físicas y químicas únicas, por lo que, es razonable esperar cambios en las propiedades de los nanomateriales a medida que el tamaño de cristal se modifica a un rango nanométrico, por ejemplo el TiO_2 muestra una mejora en todas sus propiedades mecánicas como son: módulo de Young, dureza, tenacidad y resistencia a la fractura a medida que el tamaño de partícula se reduce de 220 nm a 17 nm [28]. La Figura 5 muestra algunas propiedades como la dureza, resistencia, ductilidad, tenacidad y densidad, entre otras, que pueden ser modificadas cuando se disminuye el tamaño de cristalita en un material [29, 30].



Figura 5. Modificación de propiedades, asociadas a los materiales nanoestructurados [30].



Por ejemplo, una mayor resistencia y dureza, combinada con ductilidad y tenacidad elevadas pueden ser alcanzadas con la reducción del tamaño de grano, proporcionando una nueva generación de materiales estructurales y recubrimientos. En recubrimientos de Ni se observó que la dureza, resistencia al desgaste y coeficiente de fricción mejoraron conforme el tamaño de grano disminuye, alcanzando una mayor dureza para granos de 15 nm. Sin embargo, la mejora de la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción fueron observadas solo para granos de hasta 30 nm [31].

Los metales y aleaciones nanoestructurados presentan una amplia gama de aplicaciones industriales que requieren el establecimiento de una relación entre sus propiedades y el tamaño de partícula, por lo que a continuación se describe el efecto del tamaño nanométrico de los materiales en algunas propiedades.

- *Dureza y resistencia*

La dureza de un metal depende de la facilidad con la que se deforma plásticamente [32]. Algunos autores [33] han encontrado que a medida que se disminuye el tamaño de grano a una escala < 100 nm, la dureza del material aumenta hasta 7 veces, con respecto a los materiales de grano grueso; situación similar ocurre con la resistencia del mismo.

Otro estudio acerca de las propiedades mecánicas del Ni demostró que su dureza se incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye hasta 30 nm, sin embargo, esta mejora en sus propiedades mecánicas no se presenta cuando el tamaño es menor a 30 nm [31, 34]. En la Figura 6 se muestra de manera gráfica el efecto de la dureza del Ni nanocristalino en función del tamaño de grano [31].

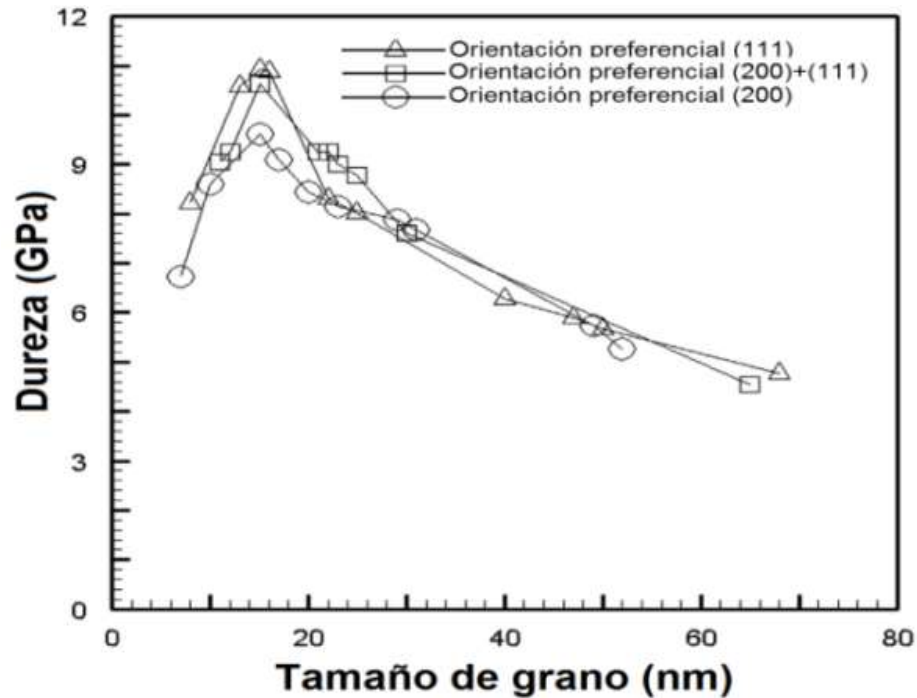


Figura 6. Cambio de dureza en función del tamaño de grano para Ni nanocristalino [31].

- *Ductilidad*

Es la capacidad que tiene un metal a deformarse al aplicar una fuerza de elongación, y esta se determina a partir de la cantidad de deformación que soporta el material, hasta llegar a la fractura [35]. Se han realizado diversos estudios sobre ductilidad con materiales de tamaño de grano $< 1 \mu\text{m}$, en donde se ha observado un efecto importante sobre dicha propiedad [36]. Por ejemplo, al reducir el tamaño de grano en un acero templado, es posible disminuir hasta 40°C la temperatura de transición frágil/dúctil [37]. Sin embargo, la ductilidad en materiales nanocristalinos no tiene un comportamiento uniforme y es muy sensible a otras propiedades físicas del material como son los defectos, porosidad, características de la superficie y métodos de prueba (tensión vs. compresión). Se ha observado que las propiedades que afectan con mayor intensidad a la ductilidad son los defectos que pudieran tener los materiales y la porosidad de los mismos, y se considera que estos factores son los responsables de obtener una asimetría en las pruebas de tensión-compresión [38].



- *Comportamiento superplástico*

La superplasticidad es la capacidad que tienen algunos materiales policristalinos para admitir grandes deformaciones sin generar una fractura o una elongación permanente. Las elongaciones que pueden alcanzarse en los materiales nanocristalinos van de un 100% hasta un 1000%, con menores tamaños de grano se logra que la temperatura a la cual se presenta la superplasticidad disminuya, y que la velocidad de elongación o la tensión se incremente hasta en 10 órdenes de magnitud [39, 40].

- *Propiedades magnéticas*

El magnetismo es la capacidad que presentan los materiales para alinear sus dominios magnéticos. Este fenómeno se presenta en todos los materiales ya sea en menor o mayor grado, clasificándose en diamagnetismo, ferromagnetismo, paramagnetismo y superparamagnetismo [41]. En la Figura 7 se muestra gráficamente esta clasificación.

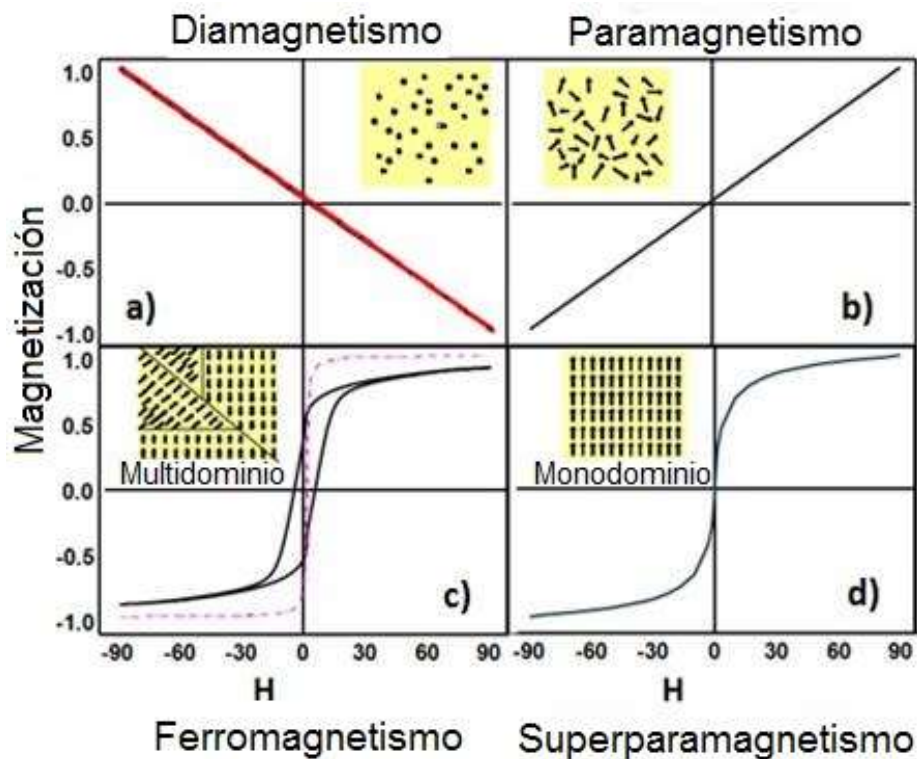


Figura 7. Clasificación de magnetismo [41]



Las nanopartículas magnéticas presentan momento magnético por átomo y anisotropía magnética diferente a los de su contraparte masiva con tamaños de grano en el rango micrométrico [42, 43]. El tamaño de una nanopartícula magnética es tan pequeño que puede contener un solo dominio en lugar del gran número de dominios que presentan los materiales convencionales. Este único dominio que muestran las nanopartículas puede originar una transición magnética, es decir un material ferromagnético puede exhibir un comportamiento superparamagnético [44, 45].

Algunos de los metales de transición que presentan magnetismo convencional son el Cr, Mn, Fe, Ni y Co, de los cuales, los que presentan orden ferromagnético son el Ni y Co, en tanto que el Cr, presenta orden antiferromagnético, y el Mn y Fe tienen orden ferromagnético o antiferromagnético dependiendo de la estructura cristalina. Los únicos metales que presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente son Fe, Co y Ni, y son capaces de retener el magnetismo, pero esta retención difiere entre los materiales convencionales y los nanomateriales [46]. Este tipo de nanomateriales ferromagnéticos son excelentes candidatos para fabricar dispositivos magnetoelectrónicos: spin-tronics y spin-qubits (dispositivos para almacenar información) [47].

Dentro de los nanomateriales ferromagnéticos se han observado modificaciones en algunas propiedades al reducir el tamaño de partícula, por ejemplo los nanoalambres de Fe, Ni y Co obtenidos mediante electrodeposición incrementan su coercitividad [48, 49] con un tamaño de partícula nanométrico, sin embargo cuando el tamaño crece, se observa una reducción de esta magnitud [50], hecho que ha sido atribuido al cambio de fase estructural de fcc a hcp. Nanopartículas de CoFe_2O_4 presentan un incremento en la saturación de magnetización de 53.3 to 89.9 emu g^{-1} , al incrementarse el tamaño de partícula de 15 nm a 1 μm , respectivamente; no obstante la coercitividad H , no presenta un cambio significativo en función del tamaño de grano [51]. Como se ha mencionado anteriormente, esta diferencia en comportamientos está condicionada no solo al tamaño de cristal sino también a su composición, estructura cristalina y morfología.



- *Propiedades electroquímicas*

Propiedades electroquímicas tales como la resistencia a la corrosión y electrocatalíticas en diversas reacciones modelo como son la reacción de reducción de oxígeno, RRO, reacción de evolución de hidrógeno, REH, entre otras reacciones redox, se ven también afectadas por el tamaño de la cristalita y la morfología.

i. Resistencia a la corrosión

Las propiedades de los materiales nanoestructurados tanto como las de los materiales con tamaños de cristalita mayores, pueden degradarse cuando el material está expuesto a ambientes agresivos. El fenómeno que produce este deterioro o cambio en las propiedades del material en ambientes húmedos o a muy altas temperaturas es la corrosión.

De acuerdo a la teoría clásica de corrosión, los materiales nanoestructurados deberían presentar una resistencia a la corrosión muy pobre, debido a la gran cantidad de límites de grano [52], con respecto a la de los mismos materiales con tamaño de grano mayor. Los límites de grano funcionan como vías preferenciales para acelerar la corrosión debido al mayor número de microceldas electroquímicas dentro de la matriz. Hay dos razones por las cuales los materiales nanoestructurados podrían alterar su resistencia a la corrosión y su reactividad, comparada con los materiales masivos: en primer lugar, el cambio en los niveles de energía, debido a los efectos cuánticos que alteran la química y reactividad de los NMs, provocando que estos reaccionen de manera diferente; en segundo lugar, el tamaño de las estructuras en un material “masivo” nanoestructurado.

Frecuentemente la corrosión localizada en los límites de grano o en otros defectos provoca corrosión por hendidura, agrietamiento o falla. Sin embargo, los materiales con tamaño de grano o fracturas del orden de nanómetros, pueden no presentar regiones en donde la química local sea significativamente diferente a la de otra región, por lo tanto, las regiones que dan lugar al ataque por corrosión localizada tal vez estén ausentes [52]. Si los materiales nanoestructurados, no son estables en el entorno en



donde van a funcionar, podrían no permanecer lo suficiente para tener una aplicación práctica, por lo tanto es importante evaluar la resistencia a la corrosión de estos materiales. Los datos actuales sobre la resistencia a la corrosión de los materiales nanoestructurados son limitados, y los resultados reportados, muestran tanto efectos beneficiosos como perjudiciales [52].

ii. *Electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno*

La reacción de reducción de oxígeno, RRO, es una de las reacciones más importantes debido a que tiene lugar en el cátodo de una celda de membrana de intercambio protónico o PEM por sus siglas en inglés, esta celda produce electricidad y agua, a través de reacciones electroquímicas del hidrógeno y oxígeno, que son suministrados al ánodo y al cátodo, respectivamente [53], llevándose a cabo las siguientes reacciones:



Sin embargo, su comercialización se encuentra todavía bajo investigación por sus altos costos provocados principalmente por los electrocatalizadores empleados en ambos electrodos, cuya función es facilitar los procesos de transferencia de carga [54].

Uno de los electrocatalizadores más eficientes para ambos procesos es el Pt, y su eficiencia y estabilidad se incrementan aún más al aumentar el área superficial al reducir su tamaño de partícula a nivel nanométrico y soportarlo en carbón nanoparticulado [55]. Por otro lado, debido a su elevado costo, se ha tratado de sustituirlo y/o minimizar su presencia lo máximo posible. Por lo que numerosas investigaciones se han realizado con aleaciones nanoparticuladas de Pt con metales de transición que presentan en muchos casos una buena actividad electrocatalítica, entre las aleaciones que tienen un buen comportamiento se encuentra el PtFe (10,11), PtNi



(14,15) y PtCo [56, 57]. Aunque muchas de estas aleaciones binarias han sido estudiadas, se ha observado que la adición de un tercer elemento mejora su desempeño frente a la RRO, como el PtFeNi que presenta una actividad electrocatalítica mucho mayor que el Pt puro, con una carga mínima de Pt de 0.4 y 0.05 mg cm⁻² [58, 59]. Con el objetivo de sustituir al Pt de los electrocatalizadores para esta reacción, también se han estudiado aleaciones de metales de transición coordinados con nitrógeno y carbón, como FeN₄, CoN₄, FeN presentando buena actividad para la RRO [60, 61, 62].

iii. Electrocatalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno (REH)

La REH es importante, debido a que permite la producción de hidrógeno mediante un proceso limpio ya que no produce contaminantes. Esta reacción se produce mediante la electrólisis de agua, la cual genera oxígeno e hidrógeno, llevándose a cabo las siguientes reacciones:

En medio ácido



En medio alcalino



Sin embargo, la eficiencia de este proceso como la de muchos otros, depende de la selección de materiales empleados como electrodos y de su estabilidad. Siendo el Pt, el que ha presentado la mayor actividad y estabilidad para esta reacción en medio ácido. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, se busca la completa sustitución del Pt por materiales más económicos y con buena actividad electrocatalítica [63, 64].



Diversos estudios concuerdan en que la reducción del tamaño de partícula incrementa la actividad electrocatalítica para la REH [65, 66], por ejemplo se han sintetizado aleaciones nanoparticuladas Pt-Ni con un tamaño de partícula entre 3 y 10 nm que han mostrado un buen comportamiento catalítico [67, 68] en medio ácido, no obstante los nanomateriales base Ni y sus aleaciones se han considerado como candidatos prometedores para esta reacción en medio alcalino [69, 70]. Nanopartículas de NiMo han sido sintetizadas mediante electrodeposición con un tamaño de partícula de 18-32 nm, mostrando una buena actividad electrocatalítica atribuida a un efecto sinérgico de la dispersión de Mo en la matriz de Co [71].

iv. Reacción redox modelo: efecto de la transferencia de masa

Las reacciones electroquímicas pueden estar limitadas por el transporte de masa del reactante a la superficie del electrodo. Al incrementarse la velocidad de flujo del electrolito a través de una celda de flujo paralela, se reduce el grosor de la capa límite de difusión y se incrementa la velocidad del transporte de masa hacia el electrodo.

El transporte de masa en estos reactores se evalúa comúnmente mediante el cálculo del coeficiente de transferencia de masa promedio, K_L , determinado por la técnica de corriente límite bajo difusión convectiva de una especie electroactiva en un electrolito a temperatura constante, bajo condiciones de concentración conocida y con un área geométrica del electrodo constante [72]. La evaluación de K_L puede ser utilizada para comparar su desempeño con reactores de diseño similar, pero a escala industrial. Los coeficientes obtenidos son utilizados para calcular parámetros adimensionales que se emplean para seleccionar el diseño de electrodo adecuado para un reactor, al modificar su escala. Existen diversas reacciones redox que se pueden utilizar para llevar a cabo este tipo de estudios, sin embargo la reacción más frecuentemente utilizada para estudiar el efecto del coeficiente de transferencia de masa, es la reacción del par redox ferri-ferrocianuro [73, 74, 75]. Se han realizado diversas investigaciones para generar buenas condiciones de flujo e imitar las condiciones hidrodinámicas, así como para la



interpretación y correlación del coeficiente de transferencia de masa con los datos experimentales empleando esta reacción [76, 77].

Eisenberg y col [78] demostraron que este par redox podía ser empleado para estudiar la velocidad de transferencia de masa, realizando estos estudios en un electrodo de Ni en medio alcalino, obteniendo buenos resultados con un alto coeficiente de transferencia de masa. Abdel-Aziz y col [79] también estudiaron los coeficientes de transferencia de masa empleando el mismo par redox en medio alcalino, pero en un electrodo rotatorio cuadrado, observando que el coeficiente de transferencia de masa es mayor en un rango de 47 a 200%, cuando el electrodo rotatorio es circular. Cheng Sen y col [80] determinaron el coeficiente de transferencia de masa en un electrodo rotatorio cilíndrico de acero inoxidable 304, bajo condiciones de ebullición, observando un incremento del coeficiente de transferencia de masa hasta de un 38% mayor que el obtenido justo por debajo del punto de ebullición, debido a la generación y ruptura de las burbujas durante la ebullición [80].

A pesar de los buenos resultados obtenidos con electrodos de Ni y sus modificaciones, recientemente se ha investigado el efecto de los materiales nanoestructurados en el coeficiente de transferencia de masa, Recio y col [74] compararon el comportamiento de un electrodo de Ni pulido y un electrodo de acero inoxidable recubierto con una película nanoestructurada de Ni, en la reducción del par ferri-ferrocianuro, observando un incremento de hasta 11 veces en la corriente límite para el electrodo recubierto de Ni nanoestructurado, indicando un incremento en la actividad, un mayor coeficiente de transferencia de masa, y por ende, una mayor velocidad de reacción electroquímica [74].

1.1.2. Métodos de fabricación de nanomateriales

En la actualidad, existen una gran variedad de técnicas para producir materiales nanoestructurados con un tamaño de grano de entre 10 a 100 nm [81, 82]. Los métodos comúnmente empleados para llevar a cabo la obtención de materiales con tamaño nanométrico son: condensación metálica por gas inerte [83, 84], aleado mecánico [85,



86], impregnación por rociado [87, 88], sputtering [87, 89], deposición física y química en fase vapor (PVD y CVD) [1, 90], co-precipitación [91, 92], sol-gel [91, 93], erosión por chispa [94, 95], procesamiento por plasma [96, 97], síntesis hidrotermal [98, 99], pirólisis [100, 101], electrodeposición [102, 103], entre otros. A continuación se describe de manera general los procesos más utilizados para la producción de materiales nanoestructurados.

i. Condensación metálica por gas inerte

En este método, un metal o una mezcla de metales son evaporados en una cámara a ultravacío con atmósfera de helio y como resultado de las colisiones interatómicas con los átomos de helio en la cámara, los átomos metálicos evaporados pierden su energía cinética y condensan en forma de cristales pequeños, acumulándose debido al flujo convectivo que existe dentro de la cámara en una columna que contiene nitrógeno [83, 84]. Los polvos depositados en esta columna son retirados con un movimiento angular y dirigidos hacia una zona de compactación. Esta técnica ha sido utilizada para sintetizar varios metales nanoparticulados como Cr, Ni y aleaciones CoCr [104], así como aleaciones del grupo del Fe como $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ en forma de nanoesferas con estructura core-shell de un tamaño de grano entre 10 y 70 nm [105].

ii. Deposición física y química en fase vapor, PVD y CVD.

La tecnología CVD más elemental es donde la reacción química promotora de la película sólida se activa por una fuente térmica, generalmente un horno de resistencia eléctrica [1, 90]. En el proceso CVD, los reactivos en fase vapor se transportan a la cámara del reactor donde se descomponen sobre un sustrato caliente para formar una película sólida y otros productos volátiles que se eliminan. Los reactivos deben ser compuestos químicos volátiles inorgánicos o metal-orgánicos. El proceso PVD se lleva a cabo bajo el mismo principio, pero sin que ocurra una reacción química para obtener las películas de materiales nanoestructurados. Mediante este método se han sintetizado nanoalambres de Fe y nanocompositos Fe/carbón [106], de TiSiN y TiSiCN entre otros, con tamaños de cristalita entre 15 y 19 nm [107].



iii. Sol-gel

El proceso sol-gel produce materiales porosos, los cuales se encuentran interconectados en una escala nanométrica. Este proceso involucra la generación de una suspensión coloidal, llamada (sol), la cual posteriormente se convierte en un gel viscoso, para finalmente obtener materiales sólidos [91, 93, 108]. En el proceso los reactivos metálicos inicialmente se hidrolizan, seguidos por reacciones de condensación y polimerización. Este proceso provee grandes oportunidades para la industria debido a que las etapas de procesamiento son muy simples, con una gran flexibilidad para efectuar reacciones químicas, tratamientos a bajas temperaturas y finalmente inversiones bajas. Mediante este proceso se han obtenido un gran número de materiales, como por ejemplo los compósitos de Cu-Ni-Fe [109] y ferritas nanoparticuladas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con tamaños de cristalita entre 30 y 50 nm [110, 111], entre otros.

iv. Aleado mecánico

Esta técnica consiste, de manera general en efectuar una deformación plástica del material, una fusión-fractura y soldado en frío de manera repetitiva hasta que se logra el refinamiento de las partículas [85]. Este proceso se lleva a cabo gracias a las fuerzas de impacto ejercidas por el choque de bolas de algún material dentro de un contenedor. Durante este proceso, al igual que en algunos otros, se trata de evitar al máximo la formación de óxidos, por lo que se utiliza una atmósfera inerte, por lo regular argón [86]. El refinamiento de las partículas en principio, es función del tiempo de molienda, sin embargo después de haber alcanzado un valor crítico, esta dependencia termina. Aunque esta técnica es relativamente nueva ha sido ampliamente utilizada para fabricar nanomateriales uno dimensionales como nanotubos BN y SiC, así como nanoalambres de Zn [112] con tamaños de cristalita en un rango entre 30 y 70 nm [113], también se han obtenido nanoaleaciones FePt, [114], MgNi [115], entre otros materiales.



v. *Síntesis hidrotermal*

La síntesis hidrotermal es un proceso que utiliza reacciones en fases heterogéneas o en medio acuoso a temperaturas mayores de 100°C, y presiones mayores ($P > 1 \text{ atm}$) [98]. Este tipo de síntesis se lleva a cabo en reactores autoclave para alcanzar la temperatura y presión requerida para llevar a cabo la reducción química. Esta técnica ofrece muchas ventajas: es posible la obtención de materiales metálicos y cerámicos nanoparticulados de alta pureza controlando parámetros como la temperatura y el tiempo, ya sea de un solo componente o de aleaciones [99]. Materiales como el Al_2O_3 [116], SnO_2 [117], MgAl [118], Si [119], Ni [120], NiMo [121], ZnMn [122] y FeNi_3 han sido obtenidos con tamaños de cristalita en un rango de 20-70 nm.

vi. *Electrodepósito*

El electrodepósito se ha desarrollado rápidamente debido a sus grandes ventajas sobre otras técnicas de nanofabricación [102]. Entre sus ventajas principales se tiene: 1) la capacidad de producir metales puros 2) bajo costo y alta eficiencia en corriente, 3) relativamente menores barreras tecnológicas para transferir la tecnología desde un laboratorio de investigación hacia las industrias de electrodeposición y electroconformado, 4) porosidad controlada, en muchos casos menores a los producidos por ejemplo por métodos mecánicos, lo que convierte la técnica en excelente para obtener materiales densos y de baja porosidad [103]. Algunos de las nanopelículas metálicas que han sido obtenidas por medio de esta técnica son: Zn-Mn [123], Zn-Co [124], Zn-Ni [125], Fe-Cr [126], Ni-Co [127], este tipo de aleaciones presenta modificaciones en sus propiedades magnéticas ya que están compuestas por uno o dos elementos magnéticos pertenecientes al grupo del Fe, como son el Ni y Co [128].

Siendo el Ni y Co los metales que resultan de interés debido a sus propiedades magnéticas, electrocatalíticas y de resistencia a la corrosión, a continuación se expondrán algunas de sus propiedades, así como su método de obtención y posibles aplicaciones.



1.2. Aleaciones Ni-Co

Las aleaciones Ni-Co han sido ampliamente utilizadas como recubrimientos protectores y decorativos, y nuevas aplicaciones han surgido en los últimos años, como en memorias magnéticas con alta velocidad de conmutación.

Este tipo de aleaciones forman una solución sólida en todo el rango de composiciones, como se puede observar en el diagrama de fases que se muestra en la Figura 8, generalmente el cobalto presenta dos modificaciones alotrópicas α y β . La fase α tiene una estructura hcp y es termodinámicamente estable hasta los 471°C, mientras que la fase β presenta una estructura fcc y es estable a temperaturas mayores que 471°C [129]. Pueden presentarse ambas fases de Co en un rango de composición entre 70 y 90 % de Co y en un rango de temperaturas de 100 a 400 °C. La temperatura de transición magnética tiende a disminuir con el incremento en el contenido de Ni. Este tipo de aleaciones son estables a temperaturas menores de 1400°C [130].

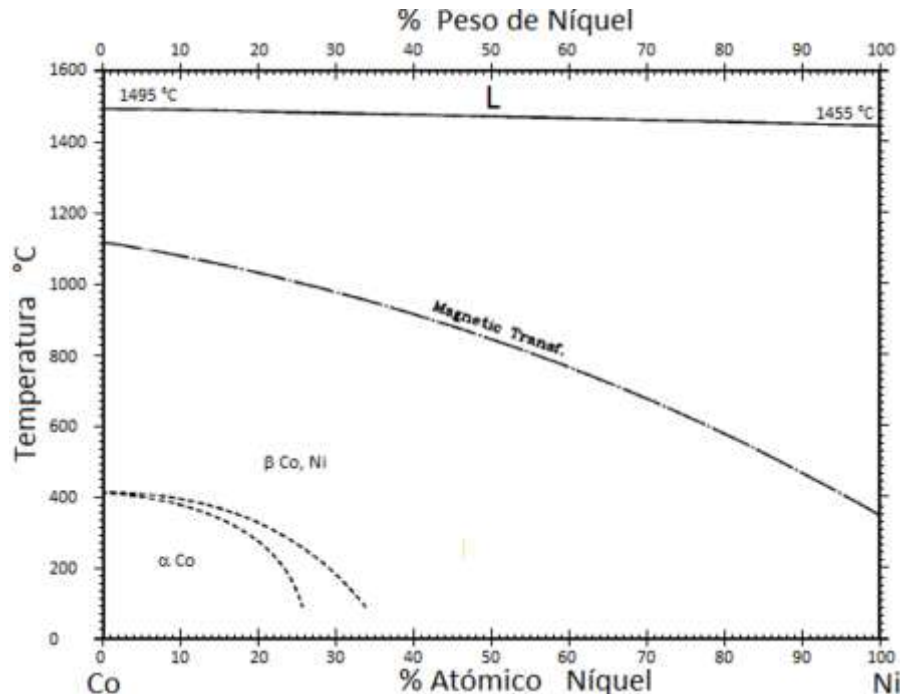


Figura 8. Diagrama de equilibrio de fases para aleaciones Ni-Co [65].

Recientemente se han desarrollado varios métodos para preparar aleaciones Ni-Co con diferentes morfologías y tamaños de cristalita. En la Figura 9 se muestran algunos ejemplos como: nanoanillos de $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$ [131], nanocadenas de Ni-Co [132], nanoalambres de $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}$ y Ni-Co [133, 134], nanopesas de Ni-Co [135], nanotubos $\text{Ni}_{19}\text{Co}_{81}$ [136], nanoagujas de Ni-Co [137] nanoesferas de $\text{Ni}_{49}\text{Co}_{51}$ [138], nanopartículas de $\text{Ni}_{10}\text{Co}_{90}$ y Ni-Co [139, 140, 141] y nanopelículas de Ni-Co [142, 143], que han sido sintetizadas por métodos de pirólisis [138], procesos reducción con precursores inorgánicos en polioles líquidos [134], microemulsion [137], sol-gel [140], CVD [142], hidrosolvotermal [131, 132], termodescomposición de precursores organometálicos [144, 145], sputtering [146], co-reducción de iones metálicos con hidracina [147, 139], aleado mecánico [148] y electrodeposición [149, 136], por mencionar los más importantes. Sin embargo, sigue siendo un gran reto controlar totalmente la morfología y las propiedades requeridas de las aleaciones Ni-Co.

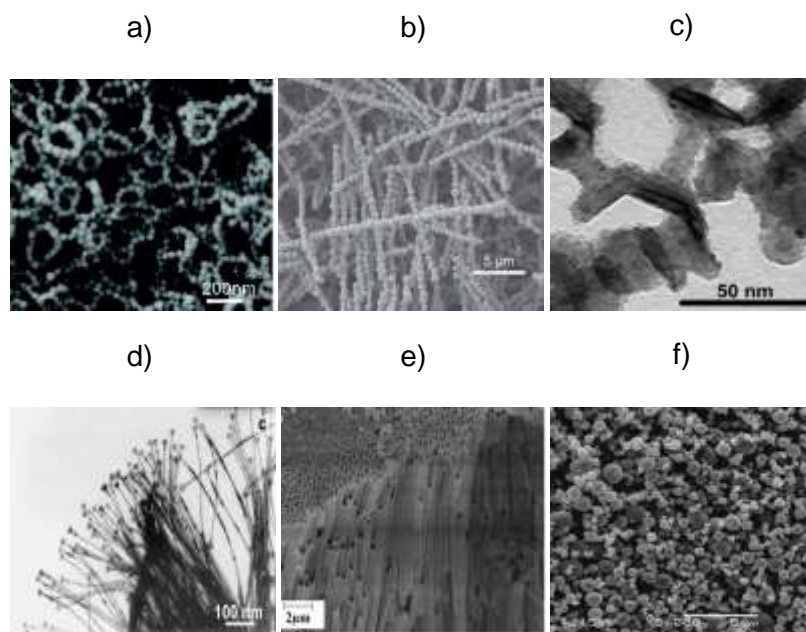


Figura 9. Morfologías obtenidas de aleaciones Ni-Co: a) Nanoanillos [131], b) Nanocadenas [132], c) Nanopesas [135], d) Nanoalambres [133], e) Nanotubos [136] y f) Nanoesferas [138].



Como en la mayoría de los materiales o aleaciones se ha comprobado que su estructura depende de su composición y morfología y de acuerdo a estos parámetros sus posibles aplicaciones.

Las aleaciones de Ni-Co nanoparticuladas poseen una amplia variedad de aplicaciones en áreas tecnológicas como son: catálisis [150], resonancia magnética [151], ferrofluidos [152], óptica, electrónica, fotocátalisis, sensores [153, 154], recubrimientos anticorrosivos [128] y electrocatálisis [155], entre otras.

Una de las aplicaciones que tiene especial importancia en el área de electroquímica es el comportamiento frente a la corrosión, y el comportamiento electrocatalítico que presentan los materiales nanoparticulados, su potencial aplicación en estas áreas está fuertemente relacionada con la composición química de la aleación, % de fases, orientación preferencial, estructura cristalina, tamaño de grano, morfología superficial y rugosidad [128]

La modificación en composición es uno de los factores que afecta de manera muy importante la aplicación de estas aleaciones nanoestructuradas, como recubrimiento anticorrosivo. Recientes investigaciones demuestran que conforme la concentración de Co se incrementa, la resistencia a la corrosión decrece. En la Tabla 1 se muestra una comparación de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de datos experimentales [128]. En donde se puede observar que la resistencia a la polarización se incrementa con el incremento en el contenido de Co, hasta que se alcanza un contenido máximo de 17% Co, sin embargo cuando el contenido de Co es mayor a 17 %, la resistencia disminuye. Esta respuesta se asocia a la presencia de diferentes fases, ya que la aleación Ni-Co 17% muestra la presencia de una sola fase con estructura fcc, mientras que las que tienen un mayor contenido de Co, presentan una mezcla de fases con estructuras fcc y hcp. Otro factor que al modificarlo afecta el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos, es la técnica de síntesis y el tipo de sustrato empleado. Chang y col [156] estudiaron el comportamiento a la corrosión, mediante termogravimetría bajo una atmósfera de NaCl a 800 °C, de nanopelículas Ni-



Co depositadas sobre un sustrato de acero inoxidable, variando la técnica de deposición, obteniendo la mayor resistencia a la corrosión en la aleación obtenida mediante doble pulso de corriente, debido a la mayor densidad de cristales finos presentes [156].

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de aleaciones Ni-Co, determinados a partir de las curvas de polarización [128].

| Recubrimiento | E_{OCP} /mV | E_{corr} /mV | j_{corr} /$\mu A\ cm^{-2}$ | R_p /$k\Omega\ cm^{-2}$ |
|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Ni puro | -305 | -303 | 4.78 | 7.08 |
| Ni-8Co | -347 | -366 | 4.60 | 6.24 |
| Ni-17Co | -307 | -305 | 2.41 | 13.24 |
| Ni-24Co | -340 | -326 | 3.75 | 8.67 |
| Ni-32Co | -290 | -285 | 3.75 | 9.3 |
| Ni-38Co | -403 | -414 | 6.92 | 3.86 |
| Ni-42Co | -368 | -372 | 6.55 | 4.23 |
| Ni-45Co | -346 | -354 | 6.57 | 4.75 |

Srivastava y col. [157] sintetizaron por medio de electrodeposición películas Ni-Co sobre sustratos de acero bajo en carbono y latón, a partir de disoluciones de sulfamatos variando su composición, y evaluaron su resistencia a la corrosión en una disolución de NaCl al 3.5 % a temperatura ambiente. Los resultados indicaron que la composición que tenía la mayor resistencia a la corrosión, comparada con las demás películas, fue la de Ni-Co 20% depositada sobre un sustrato de latón, lo cual se correlaciona con la presencia de la fase fcc en esta aleación [157].

1.2.1. Comportamiento electrocatalítico

Algunas investigaciones han propuesto otras aplicaciones para los materiales Ni-Co, demostrando que esta aleación es un material que presenta actividad catalítica estable para la reacción de evolución de oxígeno [158, 159] e hidrógeno [20, 148, 160] en



distintos electrolitos [161, 162], además de presentar actividad para otras reacciones como la reducción de O_2 [155]

Por lo que respecta a la reacción de evolución de hidrógeno (REH) en distintos medios, se ha abarcado un amplio rango de composiciones en las aleaciones nanoparticuladas de Ni-Co, que van del 0 al 100 % Ni, las investigaciones reportan que la desorción de hidrógeno aumenta con el incremento en el contenido de Co, alcanzando los valores más altos para el electrodo de Co puro, sin embargo, la aleación con un contenido del 64 %Co presenta una mayor estabilidad, mostrando además una buena relación del sobrepotencial y la generación de hidrógeno [163]. Un estudio similar se llevó a cabo con hidróxidos de Ni-Co sintetizados mediante el método de microemulsión, los resultados mostraron que conforme se incrementa el contenido de Co, disminuye el sobrepotencial para la REH, sin embargo, al considerar la relación entre actividad catalítica y estabilidad de los materiales, el $Ni_{56}Co_{44}$ y $Ni_{75}Co_{25}$ %at [164], fueron los que presentaron la mejor relación.

Existe poca información en la literatura respecto a la actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno (RRO) de los materiales base Ni-Co por lo que resulta difícil establecer si son o no buenos materiales electrocatalíticos para la RRO debido a la escasez de información y a los diferentes métodos de preparación de los materiales estudiados [165]. García Contreras y col [23] sintetizaron aleaciones metálicas Ni-Co mediante molienda mecánica con tamaño de cristalita de 10 nm, encontrando un efecto sinérgico en la aleación $Ni_{30}Co_{70}$ que resulta en una respuesta electrocatalítica ligeramente mayor a la del Pt para catalizar la RRO vía cuatro electrones en medio alcalino, sin embargo estas aleaciones presentan un sobrepotencial muy alto comparado con los metales nobles.

Debido a la gran variación de las propiedades y morfología de las aleaciones Ni-Co, y a la modificación de estas de acuerdo al método de síntesis, composición y tamaño de cristalita, se propuso sintetizar aleaciones Co_xNi_{100-x} mediante molienda mecánica, electrodeposición y síntesis hidrotermal y estudiar las propiedades magnéticas,



estructurales, resistencia a la corrosión, su desempeño como electrocatalizadores en las reacciones de reducción de oxígeno, evolución de hidrógeno y en el proceso de transporte de masa en la reacción del par redox ferri-ferrocianuro de potasio y finalmente, correlacionar estas propiedades con el tamaño de partícula, composición y métodos de síntesis.



II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de Co-Ni

Aleaciones de Co-Ni con diferentes composiciones fueron sintetizadas por molienda mecánica, síntesis hidrotermal y electrodeposición. Se analizaron y estudiaron su morfología, propiedades magnéticas y tamaño de cristal, y su posible uso como materiales anticorrosivos, o como electrocatalizadores en reacciones modelo. A continuación se describen las condiciones de síntesis y metodología para su caracterización.

2.1.1 Molienda mecánica

La síntesis de la aleación Co-Ni se llevó cabo con polvos comerciales de Co y Ni con una pureza del 99.9%, y con un tamaño de partícula de 100 y 3.7 μm , respectivamente. Debido a la diferencia en tamaños iniciales, se llevó a cabo una premolienda por 20 horas de los polvos de Co, lográndose obtener polvos de Co de 3.5 μm .

Para llevar a cabo la síntesis, se mezclaron los polvos de acuerdo a los porcentajes de la Tabla 2. Las mezclas, se colocaron dentro de un contenedor de acero grado herramienta, agregando como medio de molienda bolas de acero de 3/8" y de 3/16", utilizando una relación bolas/polvo de 4/1.

Tabla 2. Parámetros variables para el material Co-Ni durante el proceso de molienda

| % en peso Co | % en peso Ni | Tiempo de molienda |
|--------------|--------------|--------------------|
| 30 | 70 | 5, 20 y 40 h |
| 50 | 50 | |
| 70 | 30 | |

El volumen ocupado por las bolas y polvos no fue mayor al 50% del volumen del contenedor con el objetivo de permitir su libre movimiento. Como agente de control del



proceso se utilizó etanol, 10% del peso de la carga de polvos. Esta preparación se llevó cabo en una caja de guantes bajo una atmósfera de argón para evitar la oxidación de los polvos.

Para el proceso de molienda se utilizó un molino Spex 8000 de alta energía (Figura 10) a 1200 rpm y tres tiempos de molienda, 5, 20 y 40 h, al finalizar la molienda se extrajeron los polvos almacenándolos bajo atmósfera de argón para reducir su oxidación.



Figura 10. Molino Spex 8000 de alta energía

2.1.2 Electrodeposición

La síntesis por electrodeposición se llevó a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, a una temperatura de 55 °C, empleando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado, como contreelectrodo una barra de grafito y como electrodo de trabajo una lámina de Cu con una área geométrica de 0.5 cm². El electrodo de trabajo se sometió a un proceso de limpieza para eliminar los óxidos presentes en la superficie. Inicialmente se colocó en un baño ultrasónico durante 5 min en agua bidestilada a temperatura ambiente; posteriormente se sumergió en H₂SO₄ 10 % en peso durante 30 s, enjuagándolo nuevamente con agua bidestilada. A la disolución electrolítica CoSO₄ 0.2 M + NiSO₄ 0.4, 1 y 2.8 M, se le agregaron 30 g L⁻¹ de H₃BO₃ y 1 g L⁻¹ de sacarina. El pH de las disoluciones varió entre 2.5 y 3



dependiendo de la disolución electrolítica utilizada. Todas las disoluciones fueron preparadas con agua bidestilada y tratada con un sistema Millipore Milli Q. Los reactivos empleados fueron grado analítico.

Para el proceso de electrodeposición, se utilizó un potencióstato galvanostato modelo Auto PG-Segainvex, adaptado a una PC para el control y adquisición de datos. La disolución electrolítica fue desaireada con N_2 para remover el oxígeno presente en disolución, introduciendo el electrodo de trabajo inmediatamente después de la limpieza del mismo.

Los electrodepuestos se obtuvieron imponiendo una corriente constante de -8 mA cm^{-2} durante 10 minutos. Con el objetivo de estudiar y comparar el tipo de aleación obtenida y los cambios en su morfología, estructura y propiedades magnéticas, durante el proceso de electrosíntesis se aplicó también un campo magnético al sistema, variando el campo entre 0.1, 0.3 y 0.5 Teslas (T), con ayuda de un electroimán de campo variable; el sistema fue montado como se muestra en la Figura 11.



Figura 11. Montaje de celda electroquímica aplicando campo

2.1.3 Síntesis hidrotermal

Para la síntesis hidrotermal (Figura 12), se utilizaron las disoluciones que se muestran en la Tabla 3 ajustando el pH a 14 con la adición de NaOH, esta variación en concentración fue con el objetivo de obtener aleaciones con concentraciones similares a las de molienda y electrodeposición.

Tabla 3. Variación de concentración para las diferentes aleaciones Co-Ni

| Compuesto | Concentración / M | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | Co ₃₀ Ni ₇₀ | Co ₅₀ Ni ₅₀ | Co ₇₀ Ni ₃₀ |
| CoSO ₄ | 0.15 | 0.05 | 0.35 |
| NiSO ₄ | 0.35 | 0.05 | 0.15 |
| N ₂ H ₄ | 0.2 | 0.2 | 0.2 |

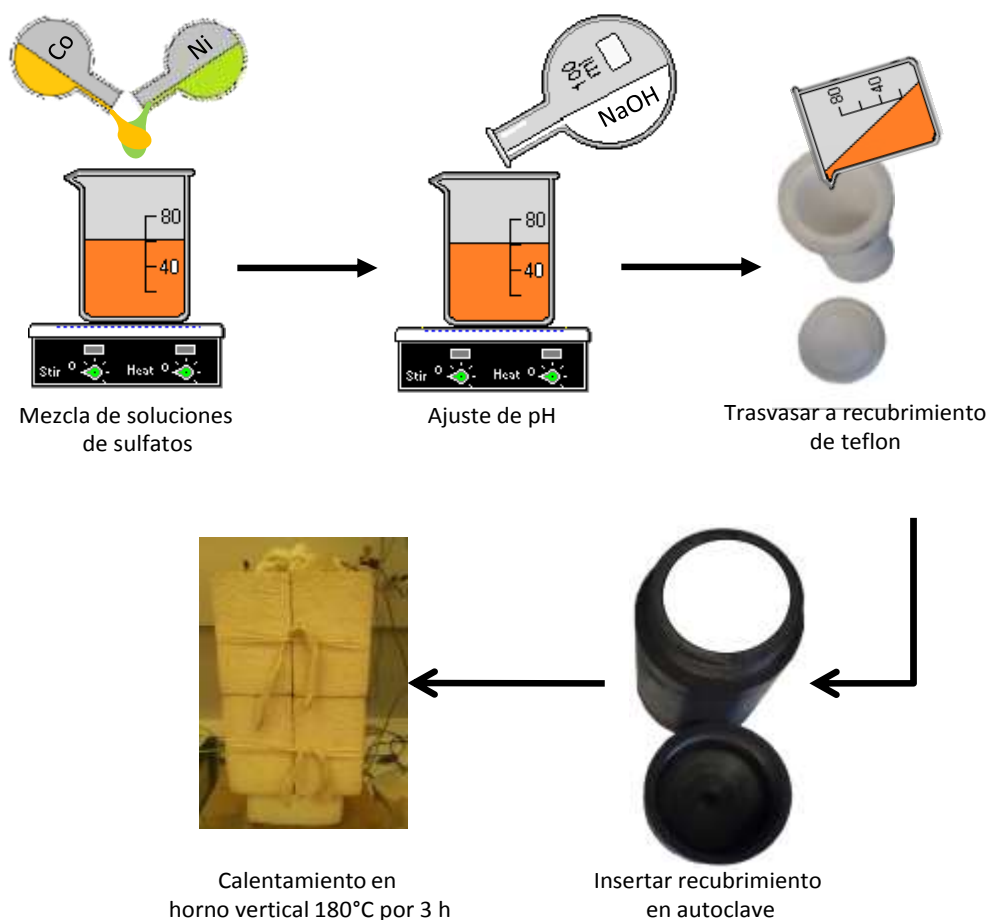


Figura 12. Descripción de síntesis hidrotermal



Una vez que es alcanzado el pH; se introdujo la disolución en un autoclave con recubrimiento de teflón y posteriormente se colocó en un horno vertical a 180°C durante 3 h, utilizando una rampa de calentamiento de 10° por minuto, manteniendo constante tanto la temperatura como el tiempo. Finalizado este tiempo, el contenedor se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto resultante fue lavado en repetidas ocasiones con agua bidestilada hasta obtener un agua clara, posteriormente fue enjuagado con alcohol etílico y finalmente secado a vacío durante un período de dos horas a 40 °C [147].

2.2 Caracterización estructural

Una vez sintetizados todos los materiales, se procedió a realizar su caracterización microestructural mediante Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en ingles) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX por sus siglas en ingles), Espectroscopia de Absorción de Rayos X Cercana al Borde (XANES por sus siglas en ingles), Absorción de Rayos X de Estructura Fina Extendida (EXAFS por sus siglas en ingles) y Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en ingles). Cabe destacar que las técnicas de caracterización estructural, solo se que emplearon para las muestras mas representativas de cada método de síntesis.

2.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización por XRD se llevó a cabo en un Difractómetro X'pert PRO $\Theta/2\Theta$ de Panalytical, con una radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$. El barrido se realizó en un intervalo 2θ de 40 a 100°, con un incremento angular de 0.0167°. Los difractogramas fueron analizados con ayuda del software WinPLOTR basado en el método de Rietveld [166, 167] y con las cartas JCPDS (International Centre for Diffractions Data).

2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para determinar la composición de los materiales sintetizados se utilizó un SEM JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva, EDX (Energy



Dispersive X-ray Spectroscopy). Tanto los polvos como los recubrimientos se montaron en un portamuestras metálico de forma cilíndrica sobre cinta de grafito, eliminando las impurezas con ayuda de aire comprimido. Para la observación se utilizó la señal de los electrones secundarios y los aumentos variaron desde 30,000X hasta 150,000X.

2.2.3 Espectroscopia de Absorción de Rayos X Cercana al Borde (XANES) y Absorción de Rayos X de Estructura Fina Extendida (EXAFS)

Estas técnicas fueron realizadas en modo transmisión en la línea española CRG (Spline, BM25 A) de la Instalación Europea de Radiación Sincrotrón, ubicado en Grenoble, Francia.

Los análisis de EXAFS se llevaron a cabo por medio del programa Artemis [168]; las oscilaciones fueron obtenidas después de remover el fondo con una interpolación con funciones Spline (por segmentos), y la señal EXAFS [$\chi(k)$] fue obtenida normalizando la magnitud de las oscilaciones al salto de frontera. La función de distribución alrededor de los átomos de cobalto y níquel se calculó mediante la transformada de Fourier de k^3 -ponderada de la señal EXAFS [$k^3\chi(k)$].

2.2.4 Espectroscopia de Fotones Emitidos por Rayos X (XPS)

El espectro de XPS se obtuvo empleando una energía de paso de 0.05 eV para baja resolución y una de 10 eV para alta resolución, en una cámara de ultra alto vacío (10^{-9} mbar). Se empleó un analizador semiesférico (Espectrómetro SPECS, Phoibos 150) y una fuente de rayos X AlK α monocromática (1486.47 eV) y una no monocromática de MgK α (1253.6 eV). Para el procesamiento de datos se empleó el software CasaXPS (Casa Software Ltd., Cheshire, U. K.)

2.3 Propiedades magnéticas

Para la obtención de las curvas de magnetización de los materiales sintetizados, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante (MLVSM9 MagLab 9T, Oxford



Instrument) como el que se muestra en la Figura 13. Se realizaron medidas variando la temperatura, entre ambiente y 5 K, aplicando un campo magnético por arriba de 1 Tesla (T).



Figura 13. Magnetómetro de muestra vibrante.

2.4 Caracterización electroquímica

2.4.1 Resistencia a la corrosión

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, empleando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado, como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de trabajo los materiales sintetizados. Todas las pruebas de caracterización electroquímica fueron realizadas en un Potenciostato-Galvanostato modelo Autolab 30

Se evaluó la resistencia a la corrosión de los materiales sintetizados, mediante la técnica de polarización lineal. Para llevar a cabo este estudio, fueron preparadas tres diferentes disoluciones electrolíticas; H_2SO_4 , NaOH y NaCl , todas en una concentración de 0.5 M, con el propósito de estudiar el cambio en el comportamiento a la corrosión con respecto a la especie presente.

La evaluación de la velocidad de corrosión mediante la técnica de polarización lineal se llevó a cabo, haciendo un barrido de potencial de 250 mV primero en dirección negativa



y después, una vez reacondicionado el electrodo, se barrió 250 mV, pero ahora en dirección positiva con respecto al potencial a circuito abierto. La velocidad de barrido fue de 1 mVs^{-1} , en condiciones aireadas y a 25°C .

2.4.2 Preparación de los electrodos de trabajo

Para los materiales obtenidos en polvo, se preparó un electrodo de pasta de carbón realizando una mezcla de 80% en peso de grafito en polvo, 20 % de polvos sintetizados y aceite de silicón como agente aglomerante; la pasta obtenida se introdujo en un tubo de teflón, empleando como contacto eléctrico y como émbolo, una barra de acero; el área geométrica del electrodo de trabajo que se mantuvo en contacto con la disolución fue de 0.07 cm^2 .

Los recubrimientos obtenidos mediante electrodeposición no necesitaron de una preparación adicional ya que una vez obtenidos se procedió a la evaluación de su resistencia a la corrosión.

2.4.3 Evaluación electrocatalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

Los estudios electroquímicos de RRO se realizaron con un Electrodo de Disco Rotatorio acoplado a un rotor PAR modelo 616A (Figura 14) para el control de la velocidad de rotación.



Figura 14. Electrodo de Disco Rotatorio.



Se usó la celda antes mencionada y los estudios se llevaron a cabo en un potenciostato Autolab-30 conectado a una PC para el control y adquisición de datos.

Las disoluciones electrolíticas empleadas fueron H_2SO_4 , NaOH y NaCl 0.5M saturadas durante 20 minutos con oxígeno, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto (E_{OCP}) a temperatura ambiente. Se llevó a cabo un barrido de potencial entre -0.2 y -1.1 mV, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$, en condiciones de estado estacionario y a velocidades de rotación de 400, 900, 1600 y 2500 rpm. Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, se permitió que el sistema alcanzara un potencial constante en condiciones de burbujeo con oxígeno.

2.4.4 Reacción redox modelo: efecto de la transferencia de masa.

Para este estudio se empleó un electrodo de Cu con un recubrimiento de la aleación $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ obtenido por electrodeposición. Para comparación también se evaluaron recubrimientos de Ni y Co. La disolución empleada fue: $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.1 M + Na_2CO_3 1M + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10^{-3} M. El potencial se barrió a una velocidad de 5 mV s^{-1} entre -0.2 V y -1.1 V vs ECS, a temperatura ambiente. Se empleó una celda rectangular como la que se muestra en la Figura 15. Se utilizó como contraelectrodo una placa de óxido de iridio, como electrodo de trabajo el electrodepósito de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, con un área geométrica de 30 cm^2 .

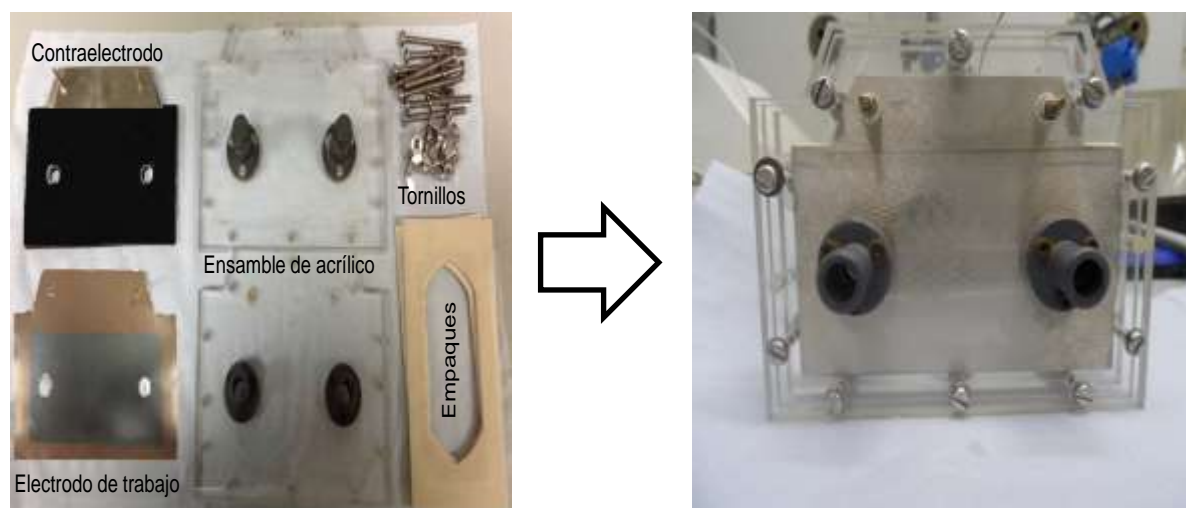


Figura 15. Montaje de la celda de flujo

Ambos electrodos fueron colocados en paralelo y ensamblados en la celda de flujo rectangular. La celda fue conectada a un contenedor en donde se encontraba la disolución electrolítica y con ayuda de una bomba de recirculación y un flujómetro se reguló el flujo de alimentación del electrolito a la celda.

En la Figura 16 se muestran las conexiones realizadas para llevar a cabo el estudio. El electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de calomel saturado adaptado al sistema mediante un capilar Luggin, utilizando una sonda y aproximándola lo máximo posible al electrodo de trabajo.



Figura 16. Conexiones a bomba de recirculación y depósito de electrólito.



III. RESULTADOS

3.1 Síntesis por Molienda Mecánica

En este capítulo se analizarán las propiedades estructurales y magnéticas de los materiales obtenidos por molienda mecánica para distintas composiciones de los mismos y diferentes tiempos de molienda.

3.1.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la Figura 17 se muestra el espectro obtenido con una radiación AlK_{α} de una muestra de $Co_{50}Ni_{50}$ preparada a 5 horas de molienda mecánica y sin ningún tratamiento de la misma después de la síntesis. Dado que la espectroscopia fotoelectrónica permite la identificación de los elementos presentes en la muestra y su estado de oxidación, así como el tipo de entorno en el que se encuentran, en la Figura 17 se muestra en cada uno de los picos del espectro la especie a la que corresponde.

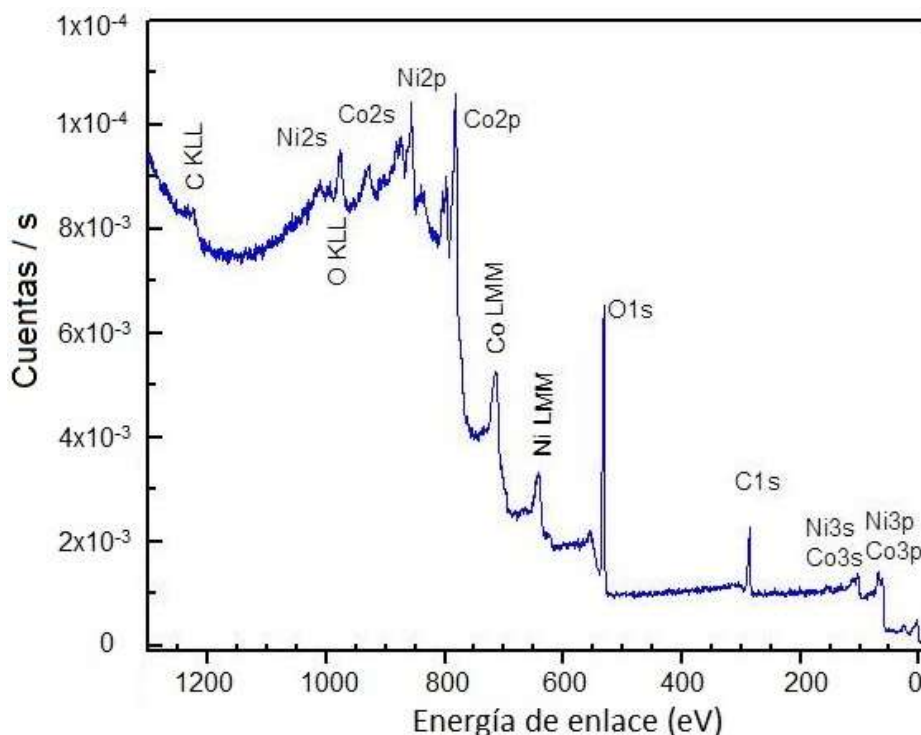


Figura 17. Espectro de XPS de $Co_{50}Ni_{50}$ a 5 h de molienda

Se observan los picos correspondientes al C1s, O1s y C_{KLL} y O_{KLL}, debido a que estos átomos son adsorbidos sobre la superficie de las nanopartículas en forma de CO₂. Los otros picos son interpretados como la energía cinética de los electrones de Ni y Co ligados a los niveles 1s, 2s, 2p y 3p. Un espectro similar, Figura 18, se obtuvo para la muestra de Co₅₀ Ni₅₀ obtenida a 40 h de molienda.

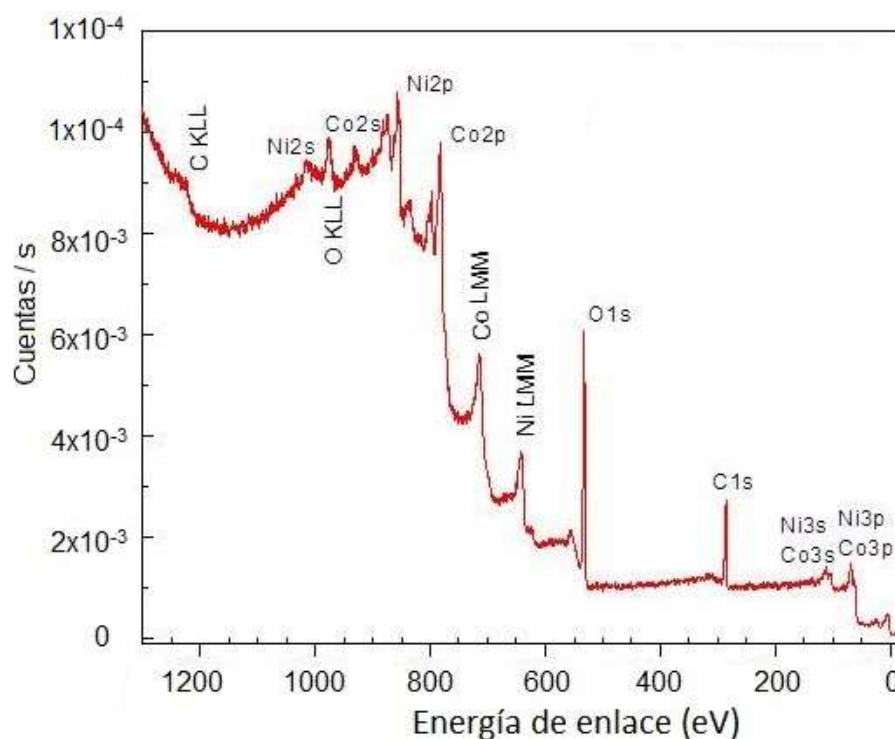


Figura 18. Espectro de XPS de Co₅₀Ni₅₀ a 40 h de molienda

La radiación de AlK α , no presenta características monocromáticas por lo que da lugar a la aparición de algunos picos Auger en el espectro. Este problema se resolvió utilizando radiación MgK α monocromática. Con el empleo de esta radiación se registró el espectro XPS para los picos 2p tanto del cobalto como del níquel de la muestra de Co₅₀Ni₅₀ obtenida a tiempos de molienda de 5 y 40 h, que se muestran en la Figura 19. El tiempo de molienda no afecta la posición relativa de los picos en ambos espectros, pero si se puede observar un ligero incremento en la intensidad de los picos de Ni y una disminución en los picos de Co, con el incremento en el tiempo de molienda, indicando



el enriquecimiento superficial de Ni en la muestra obtenida a 40 h, aunque las diferencias no son muy significativas.

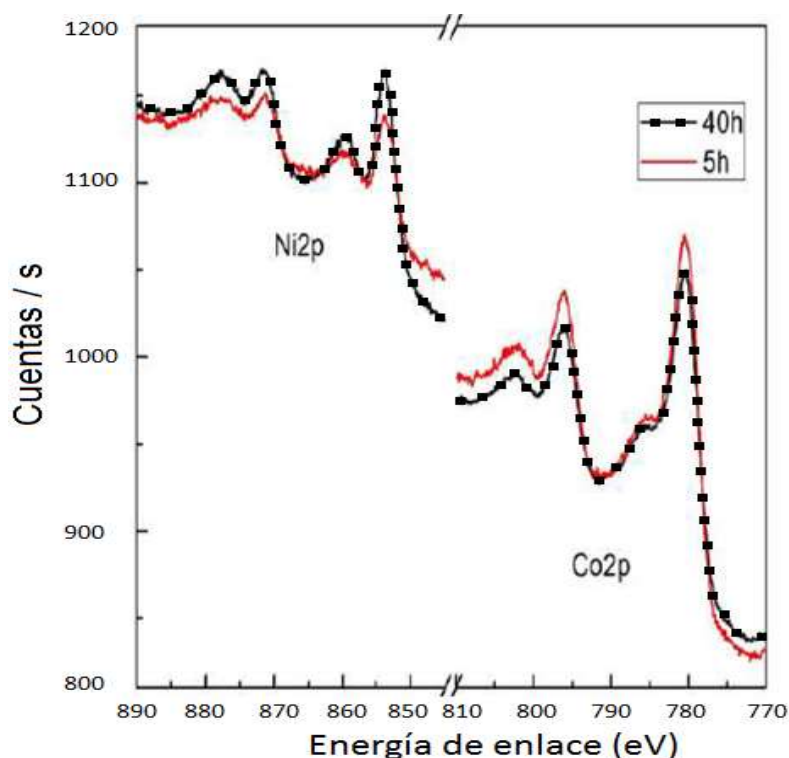


Figura 19. Espectro XPS monocromático de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ molida a 5 y 40h.

Para identificar la composición superficial, así como los estados de oxidación presentes, se llevó a cabo una deconvolución de los picos de Ni2p y Co2p. En la Figura 20a se muestra la deconvolución del pico de Ni2p, en donde se observa una fuerte contribución de los óxidos de Ni [169, 170], posicionados en 858.34 y 864 eV. Sin embargo, no se observa la fase metálica, posiblemente debido al grosor de la capa de óxidos presente; por lo que se realizó un bombardeo de la superficie de las nanopartículas con iones de Ar^+ de aproximadamente 15 minutos. El espectro después del bombardeo se muestra en la figura 20b

En este espectro se pueden observar las señales en valores de energía de 862.1 y 856.2 eV, que corresponden a la fase de NiO, las cuales presentan una mayor contribución, que la correspondiente a la fase metálica ubicada en 853.34 eV [169].

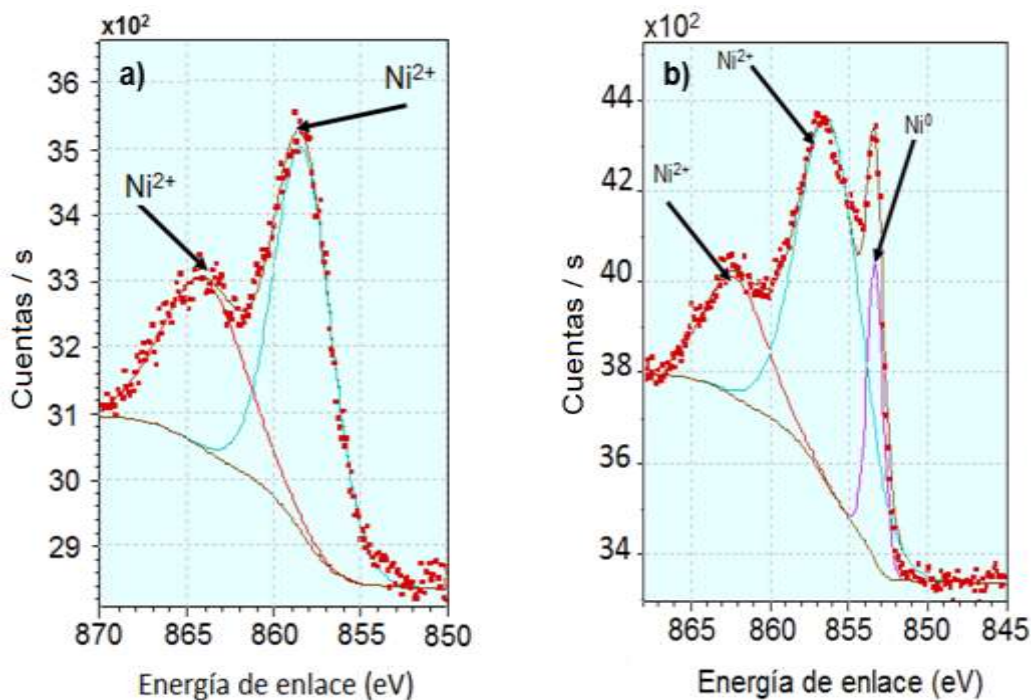


Figura 20. Análisis del pico correspondiente a Ni₂P de Co₅₀Ni₅₀ a 40 h de molienda, a) antes y b) después, del bombardeo.

Aunque el bombardeo es idóneo para eliminar la primera capa de óxido de la superficie, como se ilustra en la Figura 21. Al no ser una capa compacta, parte de las nanopartículas pueden no verse influenciadas por el haz y permanecer recubiertas por la capa de óxido, este problema es limitante a la hora de analizar el contenido real de Ni y Co en la superficie debido a la presencia de óxidos difícilmente eliminables.

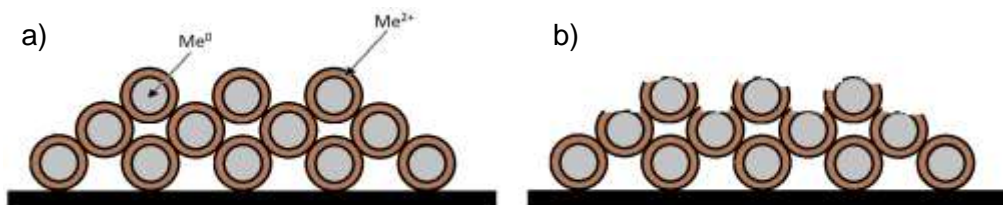


Figura 21. Esquema de (a) antes y (b) después del bombardeo con iones de Ar⁺.

En la Tabla 4 se muestra el análisis cuantitativo de cada fase presente correspondiente a los espectros de la Figura 20. Con el bombardeo de iones de Ar⁺ se logró poner en evidencia la presencia de solo un 9.15 % de Ni⁰ y de un 90 % aproximado de óxidos.



Tabla 4. Análisis cuantitativo del pico de Ni2p antes y después del bombardeo

| Antes del bombardeo | | | Después del bombardeo | |
|---------------------|----------|-----------|-----------------------|-----------|
| Especie | Posición | % Atómico | Posición | % Atómico |
| Ni ²⁺ | 864 | 38.746 | 862.15 | 27.80 |
| Ni ²⁺ | 858 | 61.254 | 856.20 | 63.02 |
| Ni ⁰ | --- | --- | 853.34 | 9.165 |

Resultados similares fueron observados en el caso del pico de Co2p, Figura 22a, donde se muestran los espectros del pico de Co2p antes del bombardeo. Observándose la presencia de dos picos de óxidos de Co posicionados en 783.58 y 787.27 eV. Después del bombardeo es posible observar una pequeña contribución de Co metálico en la Figura 22b.

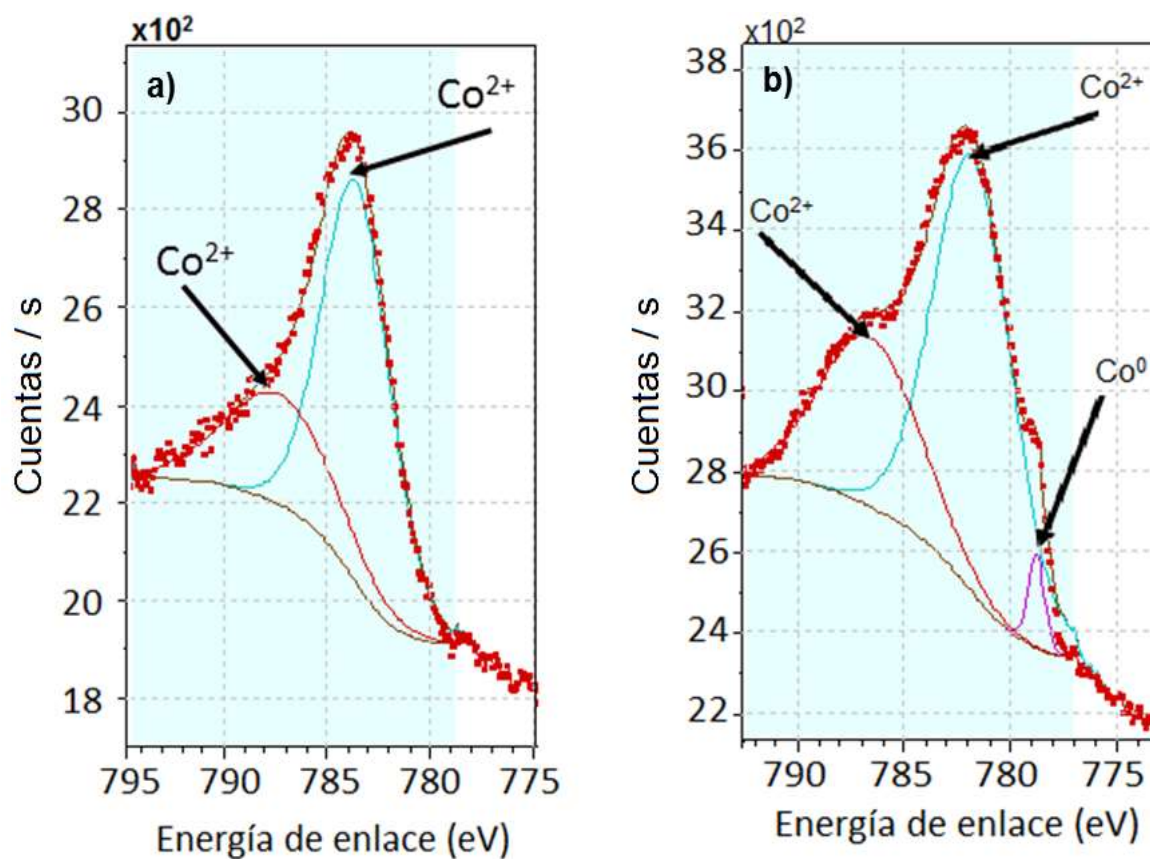


Figura 22. Análisis del pico correspondiente a Co2P de Co₅₀Ni₅₀ a 40 h de molienda, a) antes y b) después, del bombardeo



En la Tabla 5 se presentan las posiciones de energía de enlace y el resultado cuantitativo de XPS. En donde se observa una alta concentración atómica de óxidos de Co ($\approx 100\%$), antes de llevar a cabo el bombardeo con iones. Después del bombardeo queda un 97 %at de óxidos y un 3 %at de Co metálico.

Tabla 5. Análisis cuantitativo del pico de Co2p a 40 h de molienda.

| Antes del bombardeo | | | Después del bombardeo | |
|---------------------|----------|-----------|-----------------------|-----------|
| Elemento | Posición | % Atómico | Posición | % Atómico |
| Co ²⁺ | 787.27 | 30.368 | 786.58 | 32.22 |
| Co ²⁺ | 783.58 | 69.632 | 781.77 | 64.83 |
| Co ⁰ | --- | --- | 778.76 | 2.945 |

La técnica empleada permite asegurar que la aleación de Co-Ni generada por molienda mecánica presenta una capa de óxido difícil de remover por bombardeo con iones Ar⁺. Como se mostrará más adelante la composición global de la aleación no muestra un gran contenido de oxígeno, lo que indica que el oxígeno se encuentra principalmente en la superficie de las nanopartículas generadas.

3.1.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de Difracción de Rayos X se empleó para determinar el tamaño de cristalita, parámetro de red y estructura de los materiales sintetizados, al variar la composición y el tiempo de molienda, así como para corroborar la formación de una solución sólida.

En la Figura 23 se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos para Ni y Co; así como los correspondientes al Co₅₀Ni₅₀ para 5, 20 y 40 h de molienda. Para analizar los datos de difracción en base a las posiciones de las reflexiones e intensidad de los mismos se utilizaron las cartas JCPDF, Ni (fcc) 040850, Co (Hexagonal) 050727, Co (fcc) 150806 y Co-Ni (fcc) 048490. La indexación de los picos muestra que el Ni presenta las reflexiones (111), (200) y (220) correspondientes a la estructura cristalina fcc, mientras que el patrón de Co presenta una mezcla de estructuras cristalinas, hcp



con las reflexiones (100), (002), (101), marcadas con un * en la Figura 23, y fcc (111), (200), (220).

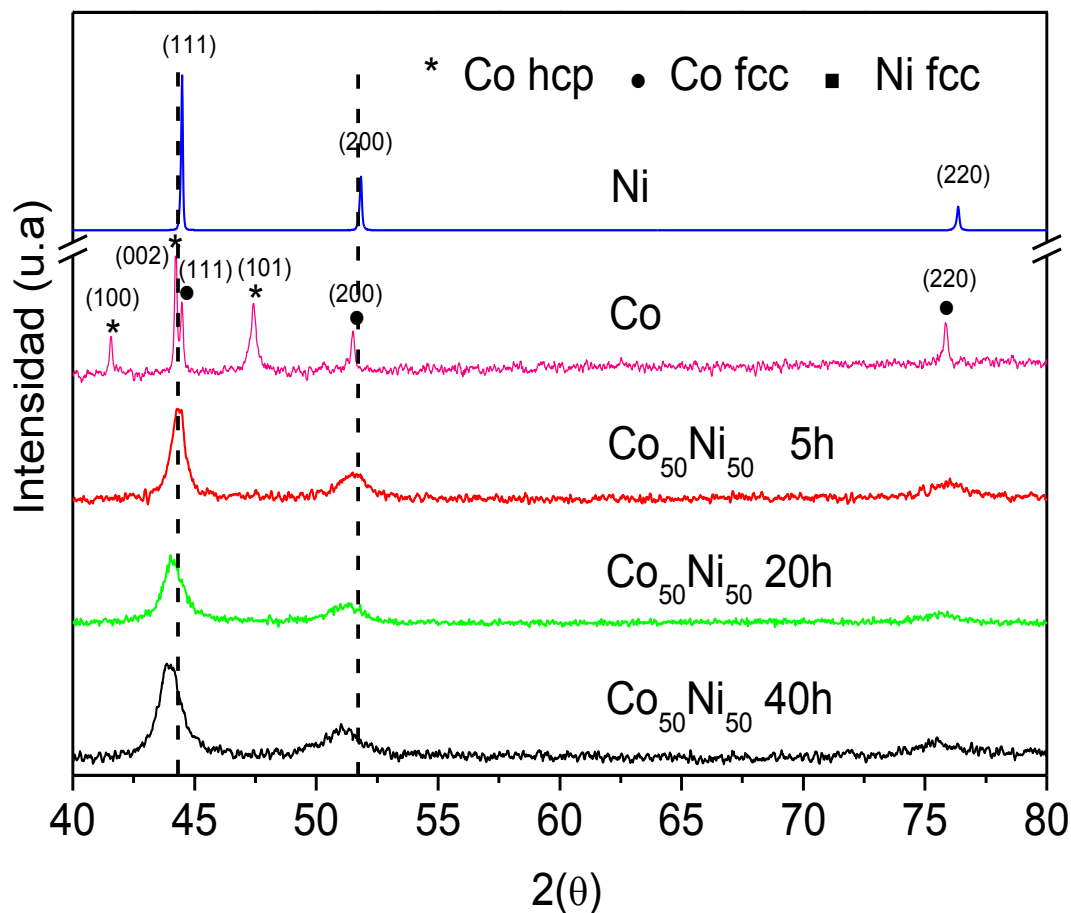


Figura 23. Difractogramas de rayos X para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ obtenida después de 5, 20 y 40h de molienda.

Los materiales sintetizados a diferentes tiempos de molienda fueron indexados con la carta de Co-Ni, mostrando una estructura (fcc), de acuerdo con la carta JCPDF (048490). Cabe señalar que no se observa la estructura hexagonal que presenta el Co puro, por lo que se puede establecer, que se lleva a cabo la formación de una solución sólida Co-Ni durante el proceso de molienda y que presenta únicamente la estructura fcc.



Esta transformación de fases se atribuye a los defectos cristalinos que induce el proceso de molienda [171]. Conforme el tiempo de molienda se incrementa es posible observar en todas las reflexiones un ligero desplazamiento del pico (111) hacia ángulos 2θ menores, de manera tal que el parámetro de red obtenido mediante el método de Rietveld (Tabla 5), varía de 3.547\AA a 3.573\AA cuando el tiempo de molienda se incrementa de 5 a 40 h. El valor del parámetro de red es mayor que el valor esperado para la solución sólida, 3.534\AA , lo cual podría estar relacionado con deformaciones de la estructura inducidas por el proceso de molienda [172].

El tamaño de grano o de cristalita fue calculado mediante la ecuación de Debye Scherrer (Ecuación 8).

$$\text{Tamaño cristalita} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Donde k es un factor que depende de la forma y que típicamente se le asigna un valor de 0.9; λ es la longitud de onda; β es el ancho de la altura media de la reflexión (FWHM), y θ el ángulo al cual aparece dicha reflexión.

En la Tabla 6, se muestran los resultados obtenidos a partir de la Ecuación 8, en donde se observa que para el pico (111) hay una reducción del tamaño de grano en función del tiempo de molienda, no obstante las reflexiones (200) presentan un comportamiento contrario; la diferencia del tamaño de grano cristalino entre ambas reflexiones puede asociarse a la cristalinidad de cada reflexión, considerando que la reflexión (200) podría tener influencia del ruido de fondo, esta podría presentar un tamaño de grano cristalino mayor [173]. Teniendo en cuenta lo anterior, el cálculo del tamaño de grano con menor influencia del ruido de fondo es la reflexión (111), obteniéndose el menor tamaño para $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ a 40 h de molienda.



Tabla 6. Parámetros de red y tamaño de grano cristalino para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ variando el tiempo de molienda.

| Material | Parámetro reticular /Å | Grano cristalino (111) /nm | Grano cristalino (200) /nm |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ 5 h | 3.547 | 10.5 | 7 |
| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ 20 h | 3.570 | 9.9 | 8 |
| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ 40 h | 3.573 | 8.3 | 15 |

En la Figura 24 se muestran los difractogramas correspondientes a 20 h de molienda, para las diferentes composiciones de la aleación.

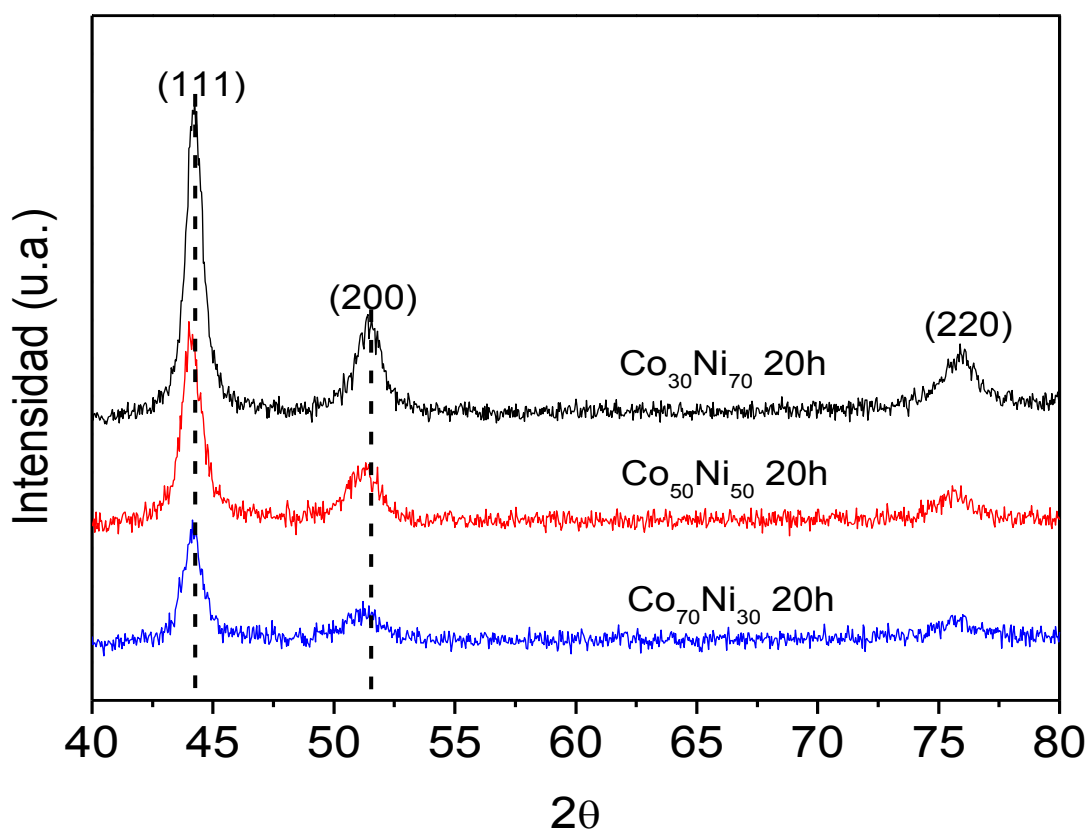


Figura 24. Difractogramas de rayos X para $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtenida a 20 h de molienda

La indexación de estos patrones de difracción muestran que las tres composiciones presentan una estructura fcc. En cuanto a la intensidad de las reflexiones, se observa que aumentan



con el contenido de Ni, lo que denota una mayor cristalinidad, que era de esperarse de acuerdo a los resultados de Elumalai y col [174], que observaron un comportamiento similar con partículas micrométricas (0.2-0.6 μm) de Ni-Co, sintetizadas mediante el método de polyol.

En la Tabla 7 se muestran el parámetro reticular obtenido después de un refinamiento para el $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ a 20 h. Se observa un incremento en el valor del parámetro reticular con el aumento en la concentración de Co. Este comportamiento se atribuye a la incorporación de Ni en la red del Co, modificando de esta manera el parámetro de red, que tiende a desplazarse hacia valores cercanos al parámetro reticular del Co [175]. Cabe destacar, que el parámetro de red para la muestra con un alto contenido de Ni es de 3.547 Å, valor muy cercano a la fase pura del Ni de 3.52 Å, mientras que el valor para la muestra con un alto contenido de Co difiere substancialmente del valor del Co puro de 3.544 Å.

Por otro lado, el tamaño de grano cristalino presenta un efecto opuesto, es decir, el tamaño de la cristalita disminuye ligeramente con el incremento en el contenido de Co, de 11.8 a 9 nm para el $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ en la reflexión (111), respectivamente. Este comportamiento se atribuye a que el proceso de molienda afecta mucho más al Co que al Ni.

Tabla 7. Parámetros de red y tamaño de grano cristalino para $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ a 20h de molienda

| Material | Parámetro reticular /Å | Grano cristalino(111) /nm | Grano cristalino(200) /nm |
|-------------------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ 20 h | 3.547 | 11.8 | 9 |
| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ 20 h | 3.554 | 9.9 | 8 |
| $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ 20 h | 3.570 | 9 | 10 |

De acuerdo al diagrama de fase Co-Ni y al análisis por XRD, estos resultados sugieren que el proceso de molienda promueve la formación de una solución sólida a partir de un tiempo de molienda igual a 5 h en todo el intervalo de composición estudiado, lo cual



puede ser corroborado mediante el diagrama de fases [130]. Este proceso induce esfuerzos y dislocaciones en las muestras, manteniendo una buena cristalinidad mientras los porcentajes de Ni sean mayores al 50 % en peso en concordancia con Elumalai y col. [174].

3.1.3 *Espectroscopia de absorción de rayos X*

La absorción de rayos X se utiliza para la determinación del orden local alrededor de los átomos estudiados independientemente de los que se encuentren a su alrededor, así como la estructura electrónica de los mismos. Estos estudios se realizan en torno a las energías de absorción de los diferentes elementos, borde K, L1, L2, L3, entre otros, por lo que el estudio es muy selectivo en cuanto a elementos se refiere, obteniéndose la estructura fina del elemento correspondiente a la energía de absorción seleccionada. Además, dado que se estudia el entorno de cada átomo, es una técnica ampliamente utilizada en materiales que presentan un pobre ordenamiento estructural. Dada la necesidad de un haz intenso y la variación de energía, para llevar a cabo esta técnica, es necesario realizar los experimentos en fuentes de luz sincrotrón.

Los espectros obtenidos, como el que se muestra en la Figura 25, se dividen en dos regiones. La primera es la región XANES (Near-edge X-ray Absorption Fine Structure) en torno al borde de absorción, y que da cuenta de las transiciones electrónicas más internas. La segunda es la región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) que se encuentra después del borde de absorción, caracterizada por una serie de ondulaciones y que da cuenta de las trayectorias que los electrones hacen a través del material; normalmente, solo las que tienen que ver con choques con los primeros vecinos y con bajos ángulos de desviación tienen una contribución importante.

Se realizaron medidas de absorción tanto en el borde K del Co, entre 7600 eV y 8350 eV, como en borde K del Ni, entre 8200 eV y 8900 eV, con el fin de poder estudiar el entorno de ambos átomos.



En la Figura 25 se muestran los espectros de absorción en el borde K del Co para las muestras $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ molidas durante 5, 20 y 40 h, junto con la absorción del Co metálico.

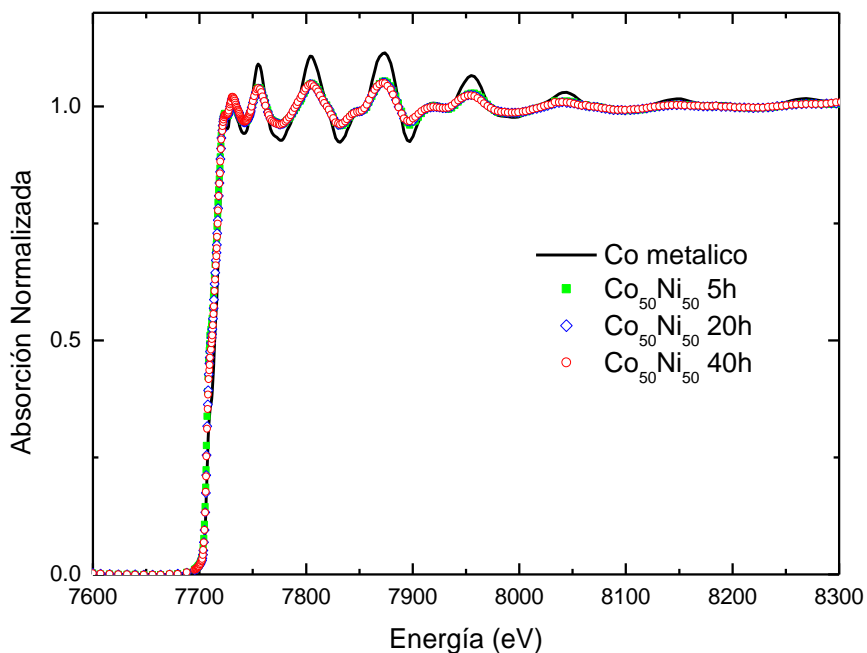


Figura 25. Datos de absorción de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ (5,20 y 40 h) y el Co-metálico.

El estudio de la absorción se realiza en las dos zonas comentadas anteriormente de forma independiente. En la Figura 26 se muestran los espectros XANES correspondientes a las muestras $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ (5, 20 y 40 h) en los bordes K del Co y del Ni. Con el fin de poder comparar, también se presentan los datos de absorción obtenidos para el Co y Ni metálicos, así como sus óxidos, Co_3O_4 , CoO , Ni y NiO .

Se puede observar una gran diferencia entre los espectros de absorción de los óxidos y los encontrados en las muestras sintetizadas. Por un lado, los óxidos presentan un gran salto en el borde de absorción, mientras que en los metales es mucho menor. Por otro lado, las energías a las que se producen los saltos de absorción son menores en las muestras metálicas que en los óxidos. Estas evidencias muestran que el óxido presente en las muestras molidas es despreciable. Aunque las muestras molidas son muy parecidas, presentan diferencias con las absorciones de los metales puros, sobre todo



en el caso del Co. Hay que tener en cuenta que el Co presenta una estructura hcp mientras que las muestras molidas son fcc, tal y como se observa en los resultados de difracción de rayos X. Sin embargo, este cambio estructural hace variar poco la absorción en el salto, observándose solo diferencias cerca del máximo [176, 177].

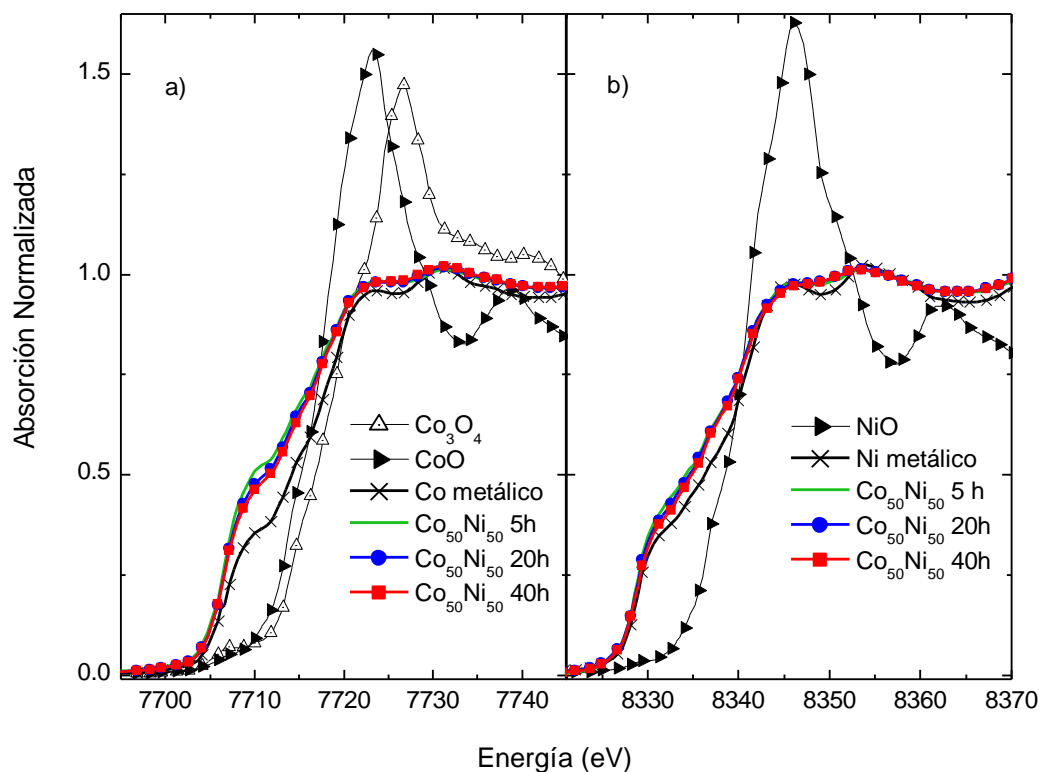


Figura 26. Espectro XANES normalizado para las muestras; Co₅₀Ni₅₀ después de 5, 20, y 40 h de molienda, a) junto con el Co metálico y óxidos en el borde K del Co, b) junto con el Ni y óxidos en el borde K del Ni.

La región XANES del espectro es muy sensible a la densidad de estados (DOS); cualquier cambio en esta densidad modifica sustancialmente el espectro [178]. Como se puede observar, la molienda mecánica modifica la configuración electrónica en las primeras 5 h; después, la densidad se mantiene casi sin alteraciones. Estos resultados pueden explicarse en términos de la formación de una solución sólida, en la que los vecinos se modifican, y por lo tanto, también se modifica su entorno electrónico, o debido a un entorno local desordenado inducido por los choques de las bolas de la

molienda, o a ambos [179]. El espectro obtenido en el borde K de Co y de Ni en las muestras $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ para un tiempo de molienda de 20 h (Figura 27), muestra una variación en ambos bordes.

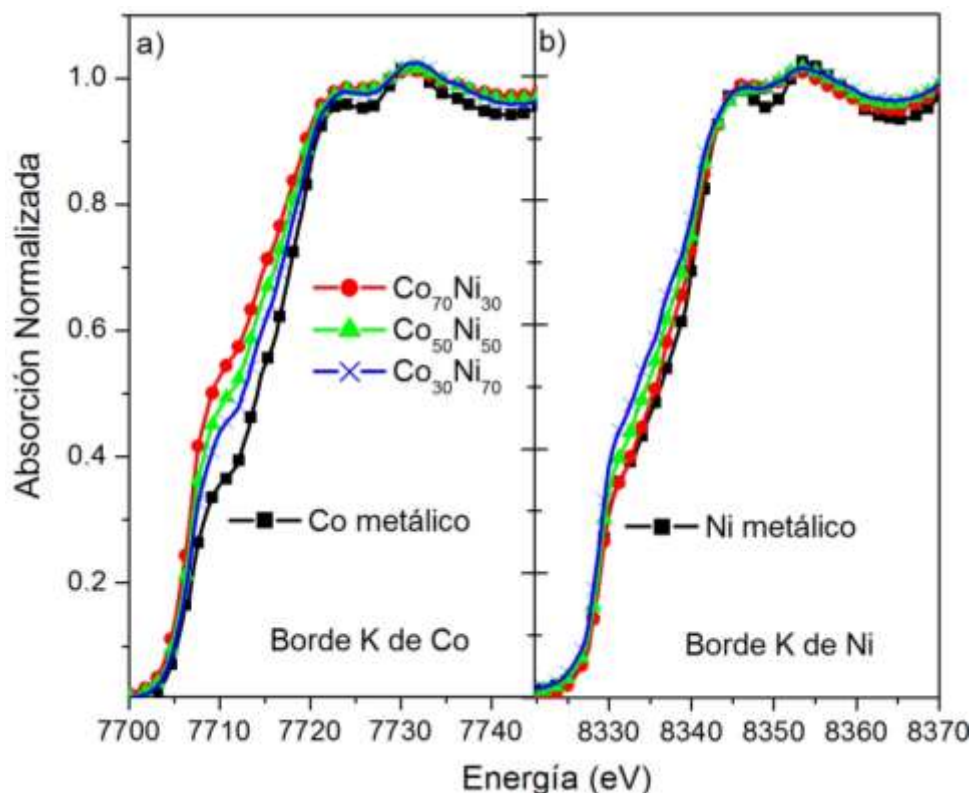


Figura 27. Espectro XANES normalizado para las muestras $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ a 20h de molienda, a) borde K de Co, b) borde K de Ni.

En el borde K de Co se observa como la muestra con más contenido en Co es la que más se aleja del comportamiento metálico. El mismo efecto se observa en el borde K de Ni aunque esta diferencia es menor que en el caso del Co.

Para estudiar el orden local de las muestras alrededor de los átomos de Co y Ni, se realizó el análisis de la zona EXAFS. En las Figuras 28 y 29 se presenta la transformada de Fourier (TF) de la señal de EXAFS en el borde K de Ni y de Co, respectivamente, para la muestras estudiadas en XANES junto con la señal del metal y del NiO para poder realizar una comparación.



Para llegar a esta magnitud es necesario llevar a cabo una normalización al borde de absorción, así como la sustracción del fondo. Con el fin de que la zona de alta energía sea más visible, la transformada de Fourier (TF) se pondera con k^3 , siendo k el número de onda del fotoelectrón dado por:

$$k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2} \quad (9)$$

Donde m_e es la masa del electrón, E es la energía de los rayos X y E_0 es la energía del umbral característica del elemento. Todas las transformadas de Fourier se obtuvieron en el mismo intervalo de k (2-12.5 \AA^{-1}).

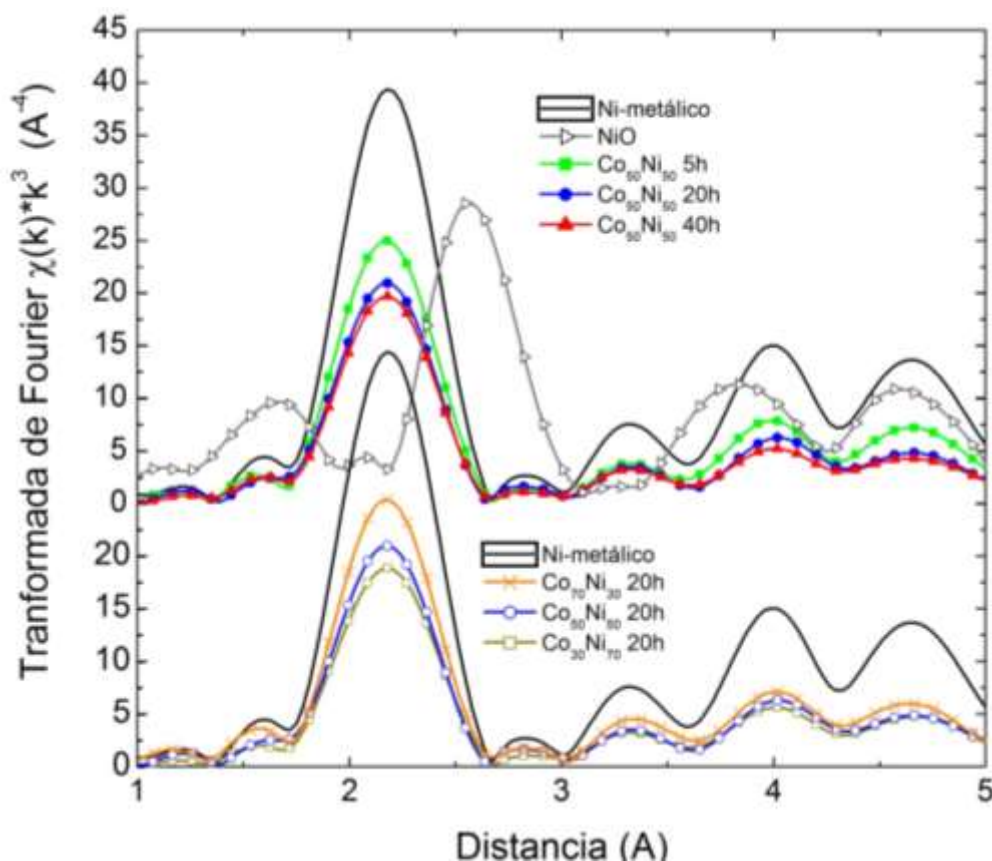


Figura 28. Transformada de Fourier de la señal de EXAFS obtenida en el borde K de Ni.

Las posiciones donde aparecen los máximos en las TF dan información sobre las distancias entre los diferentes vecinos, mientras que las intensidades de estos máximos están relacionadas, entre otras cosas, con el número de vecinos. En cuanto a posiciones

se refiere, y como se observó en el espectro XANES, las muestras molidas presentan un comportamiento más similar al Ni y al Co metálico, que tiene su primer vecino en torno a 2.5 Å, que al comportamiento del NiO, cuyo primer vecino se encuentra por debajo de los 2 Å. En cuanto a las intensidades, tanto en el borde K de Ni, Figura 28, como del Co, Figura 29, se observa una drástica reducción en las mismas para las muestras molidas. Esta reducción se incrementa con el tiempo de molienda y con la concentración de Ni, como se discutirá más adelante.

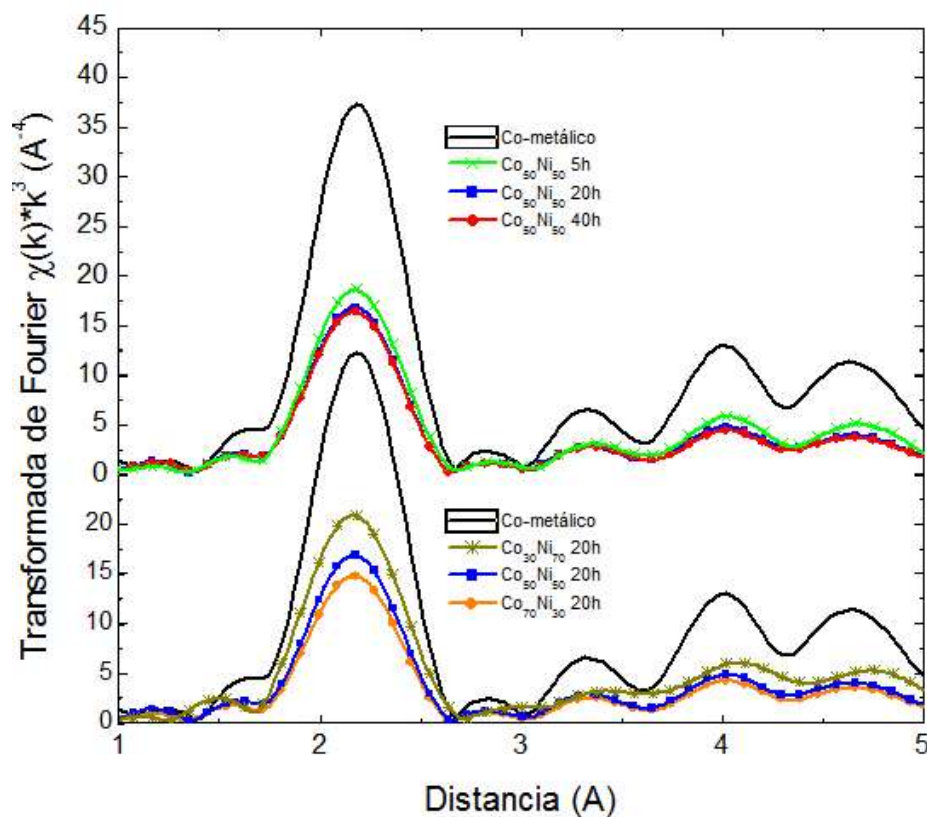


Figura 29. Transformada de Fourier de la señal de EXAFS obtenida en el borde K de Co.

Se realizaron ajustes para el primer vecino en todas las muestras medidas, excepto la de los óxidos. Los datos obtenidos del mejor ajuste se presentan en las Tablas 8 y 9, donde R_i es la distancia entre átomos; N_i el número de vecinos; N/N_i es la relación del número de vecinos en el metal y en la muestra; σ_i es el factor de Debye Waller, que está relacionado con la agitación térmica y el desorden estructural.



Tabla 8. Análisis EXAFS en el borde K del Co de las muestras sintetizadas y de Co metálico

| Muestra | R_j /Å | N_j | N/N_j | σ_j /Å |
|---------------------------------------|-------------|-------|---------|------------------|
| Co metálico | 2.49(2) | 12 | 1 | 0.0061(1) |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 5h | 2.49(2) | 6.18 | 0.51 | 0.0059(1) |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 20h | 2.49(2) | 6.35 | 0.52 | 0.0069(1) |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 40h | 2.49(2) | 6.44 | 0.53 | 0.0072(1) |
| Co ₃₀ Ni ₇₀ 20h | 2.49(2) | 7.87 | 0.65 | 0.0067(1) |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 20h | 2.49(2) | 6.35 | 0.53 | 0.0069(1) |
| Co ₇₀ Ni ₃₀ 20h | 2.49(2) | 5.27 | 0.43 | 0.0065(1) |

Tabla 9. Análisis EXAFS en el borde K del Ni de las muestras sintetizadas y de Ni metálico.

| Muestra | R_j /Å | N_j | N/N_j | σ_j /Å |
|---------------------------------------|-------------|-------|---------|------------------|
| Ni metálico | 2.48(2) | 12 | 1 | 0.0050(1) |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 5h | 2.48(2) | 9.15 | 0.76 | 0.0062(1) |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 20h | 2.49(2) | 9.15 | 0.76 | 0.0074(1) |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 40h | 2.49(2) | 8.99 | 0.74 | 0.0077(1) |
| Co ₃₀ Ni ₇₀ 20h | 2.49(2) | 7.84 | 0.65 | 0.0070(1) |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 20h | 2.49(2) | 9.18 | 0.76 | 0.0074(1) |
| Co ₇₀ Ni ₃₀ 20h | 2.49(2) | 10.67 | 0.88 | 0.0070(1) |

La distancia entre los átomos Co o Ni, y el primer vecino en las muestras molidas son constantes en todos los casos, e iguales a las observadas en las muestras metálicas. Sin embargo, el número de primeros vecinos disminuye drásticamente de 12 para el Co y Ni metálicos (una estructura perfecta) a 6 y 9 para los átomos de Co y Ni, respectivamente, en las muestras Co₅₀Ni₅₀ molidas; esta reducción permanece constante a partir de las 5 horas de molienda y al menos hasta las 40 horas. Esta diferencia entre el número de vecinos en el Co y el Ni indica que la molienda mecánica afecta más a los átomos de Co que a los de Ni, creando más vacantes alrededor de los átomos de Co que de los de Ni. Efectos similares se han observado en aleaciones de



Fe y Ni [178]. Este mayor número de vacantes creadas durante la molienda explica el comportamiento de la transición estructural del Co observada mediante XRD.

En cuanto al número de vecinos para las diferentes composiciones y 20 h de molienda, se observa que el primer vecino cambia más de un 30 % desde la menor a la mayor concentración de Co. De hecho, en el $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ se observa que tanto el Co como el Ni tienen el mismo número de primeros vecinos, 7.8, pero este número difiere enormemente para el $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, que tiene el 88 % de los primeros vecinos para el átomo de Ni, pero tan solo el 43 % de los primeros vecinos para el Co. Esta diferencia puede relacionarse con el modo en que la molienda afecta a los átomos de Co y Ni, descrita anteriormente, que indica que la molienda afecta más a los átomos de Co que a los de Ni, como ya se había mencionado.

Como se ha visto, el número de primeros vecinos prácticamente permanece constante a partir de las 5 h de molienda. Sin embargo, la oscilación centrada en torno a 4.7 Å, Figuras 28 y 29, sufre una ligera disminución a medida que el número de horas aumenta. Esta mayor reducción para los vecinos más lejanos suele estar relacionado con una reducción del tamaño de grano cristalino. Así mismo, el factor de Debye Waller aumenta con el número de horas de molienda, indicando un aumento del desorden cristalino en las muestras. Ambos comportamientos, reducción del tamaño de grano cristalino y aumento del desorden, se observaron también en los estudios de XRD.

En resumen, los análisis de absorción de rayos X indican que en las muestras no existe un porcentaje significativo de oxígeno, sin embargo los resultados de XPS muestran la presencia de un alto contenido de oxígeno en la muestra; considerando que esta técnica solo analiza la superficie de la muestra, la cantidad de oxígeno superficial se vuelve insignificante comparado con la aleación de Co-Ni presente. La molienda introduce un gran número de vacantes, con una mayor intensidad en el entorno del Co que en el de Ni, así como una pequeña reducción del tamaño de grano cristalino, y promueve un incremento en el desorden. Además, el análisis de la zona EXAFS concuerda con el cambio en la densidad de estados detectada en el análisis de la zona XANES.



3.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido se utiliza ampliamente para llevar a cabo la caracterización estructural de los materiales, tales como topografía, morfología y tamaño de partícula. También puede ser utilizada para realizar análisis semicuantitativo elemental y mapeo de los elementos, a través de la técnica de espectroscopia de energía dispersa (EDX). La Figura 30 muestra las imágenes de SEM con sus respectivos mapeos, obtenidos para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ a diferentes tiempos de molienda.

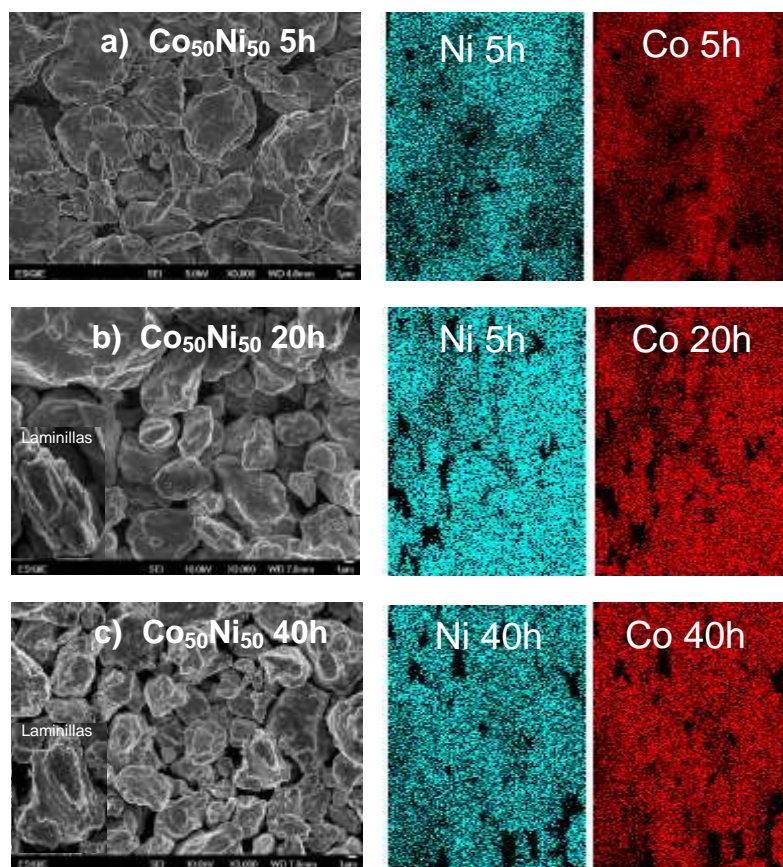


Figura 30. Micrografías de SEM para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ variando el tiempo de molienda, en la imagen derecha se muestran los mapeos obtenidos para cada tiempo de molienda.

Se observan partículas aglomeradas que de acuerdo a los resultados de XRD, están constituidas por granos cristalinos de tamaño nanométrico. La morfología de las partículas es irregular y con un tamaño promedio de 3.5, 3.3 y 1.7 μm , para tiempos de molienda de 5, 20 y 40 h. En los mapeos se observa una dispersión homogénea de

ambos elementos. El tamaño de partícula no cambia significativamente de 5 a 20 h de molienda, pero favorece la formación de laminillas; este efecto permite un estado laminar reactivo donde el fenómeno de difusión se incrementa (Figura 30 b y c), lo que favorece los procesos de unión y soldadura en frío [13]. La mayor reducción del tamaño de partícula se observa entre 20 y 40 h, que concuerda con lo observado tanto en XRD como en EXAS.

En la Figura 31 se muestran las imágenes de SEM con sus respectivos mapeos, obtenidos para $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ a diferentes tiempos de molienda.

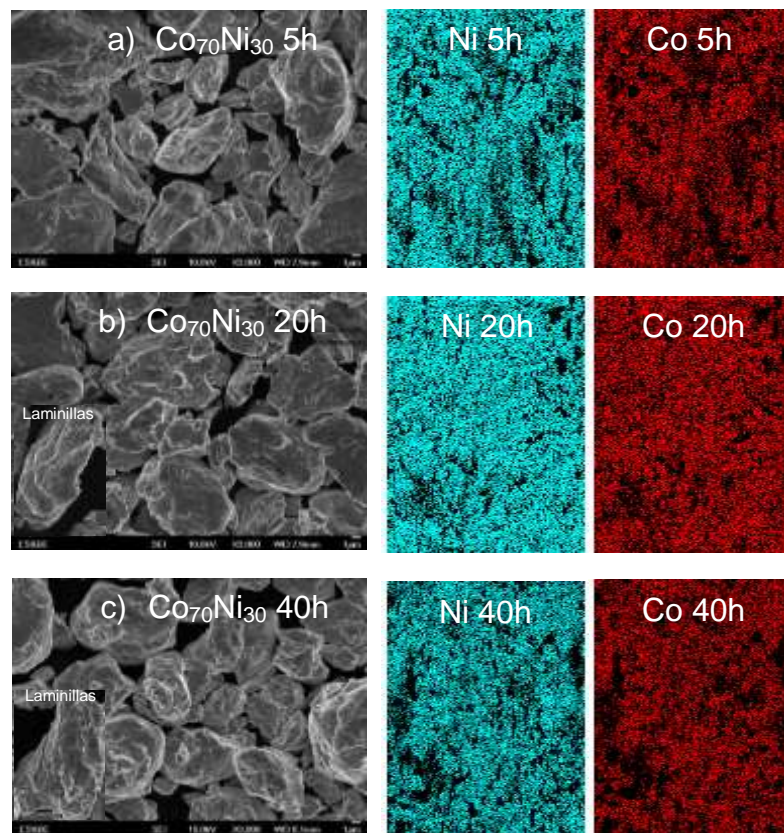


Figura 31. Micrografías de SEM para $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ variando el tiempo de molienda, en la imagen derecha se muestran los mapeos obtenidos para cada tiempo de molienda.

Para esta composición no se observa una reducción del tamaño de partícula con el tiempo de molienda; por el contrario se observa una mayor aglomeración de éstas con el incremento del tiempo de molienda, alcanzando tamaños promedio de partículas de



5, 6 y 7 μm , para tiempos de molienda de 5, 20 y 40 h, respectivamente, las cuales están conformadas por granos cristalinos entre 8 y 11 nm aproximadamente. Este resultado se relaciona con la dureza individual de cada elemento, ya que el Co presenta menor dureza que el níquel, por lo que tiende a formar aglomerados con mayor facilidad [180]. En la Tabla 10 se muestra un resumen de la morfología y tamaño de partícula obtenidos para estos materiales.

Tabla 10. Morfología y tamaño de partícula, de los materiales sintetizados.

| Material | Morfología | Tamaño de partícula / μm | Grano Cristalino / nm |
|---------------------------------------|------------|-------------------------------------|-----------------------|
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 5h | Irregular | 3.5 | 10.5 |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 20h | Laminillas | 3.3 | 9.9 |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ 40h | Laminillas | 1.7 | 8.3 |
| Co ₇₀ Ni ₃₀ 5h | Irregular | 5 | -- |
| Co ₇₀ Ni ₃₀ 20h | Laminillas | 6 | 10 |
| Co ₇₀ Ni ₃₀ 40h | Laminillas | 7 | -- |

3.1.5 Curvas de magnetización

Las curvas de magnetización se emplean para estudiar las propiedades magnéticas de los materiales, como son, coercitividad y magnetización de saturación. En la Figura 32 se presenta la curva de histéresis magnética de Co₅₀Ni₅₀ variando el tiempo de molienda (5, 20 y 40 h), las medidas se realizaron a 5K (-268.15 °C) y variando el campo hasta 1 Tesla.

Se observan valores de magnetización de saturación de 101, 98 y 90 emu g⁻¹, para 5, 20 y 40 h de molienda, respectivamente, con una muy baja coercitividad, menor a 2×10^{-3} T. Aunque estos valores son muy similares, se observa una pequeña diferencia debido a la relación núcleo coraza la cual se incrementa cuando el tamaño de grano disminuye, lo que produce un estado frustrado de los átomos magnéticos de la coraza, que reduce el momento magnético total [181]. La reducción del momento magnético podría estar relacionada también con la reducción en el tamaño de grano cristalino observado por XRD.

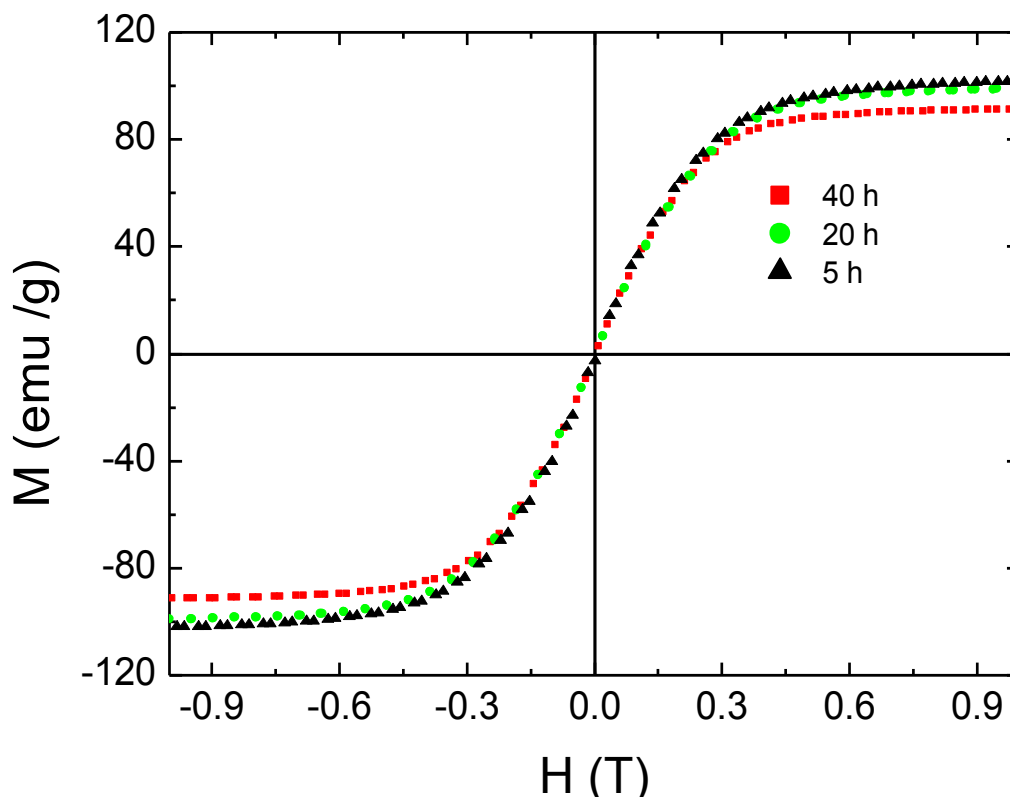


Figura 32. Curvas de magnetización vs campo magnético aplicado, para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ a 5, 20 y 40 h de molienda

Las curvas de magnetización para las muestras molidas a 40 h de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, se muestran en la Figura 33, esencialmente el comportamiento en todas las muestras es similar al observado para la muestra $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, mostrado en la Figura 32. En este caso se observa un incremento en la magnetización de saturación con el incremento en la concentración de Co.

Este comportamiento es el esperado, debido a que los valores del momento magnético del Co y Ni puros son de 159 emu g^{-1} y 56 emu g^{-1} , respectivamente, por lo que el momento magnético se incrementa con el incremento en el contenido de Co.

Considerando el porcentaje de Co y Ni obtenidos por EDX, el momento magnético de saturación obtenido para las tres muestras es de 111, 90 y 74 emu g^{-1} para el $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ siendo $x = 70, 50$ y 30 , respectivamente. Estos resultados concuerdan con los valores de los momentos magnéticos esperados para estas relaciones de Co y Ni [182].

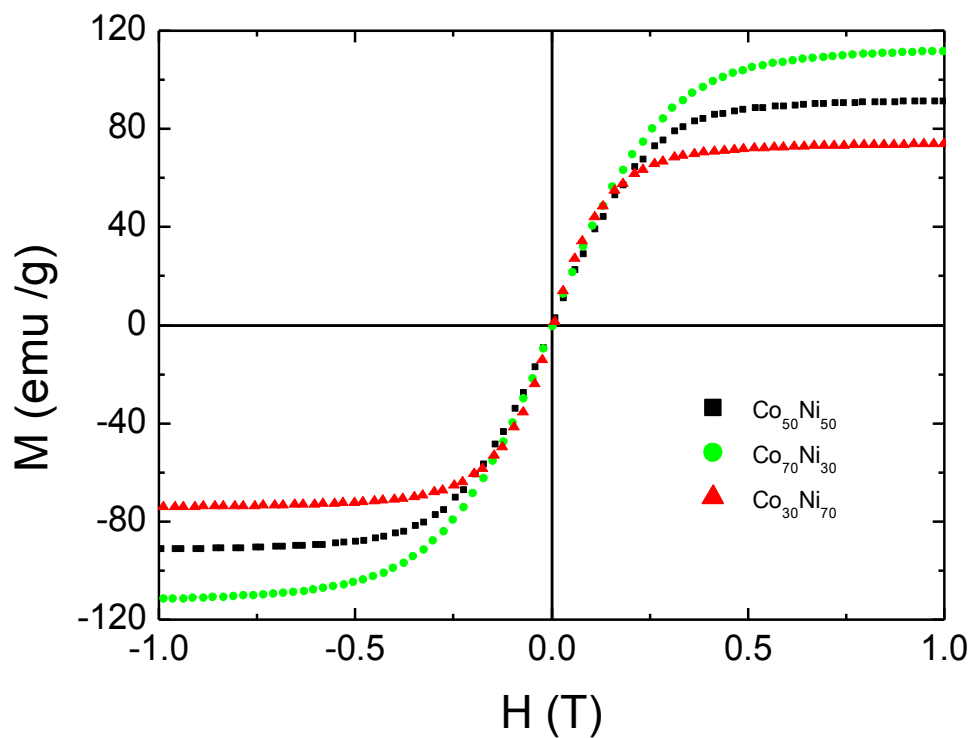


Figura 33. Curvas de magnetización vs campo magnético aplicado, para $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ a 40 h de molienda

En la Tabla 11 se muestran los resultados de magnetización de saturación obtenidos para los materiales sintetizados.

Tabla 11. Magnetización de saturación de los materiales sintetizados

| Material | Magnetización de saturación / emu g^{-1} |
|------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Co | 159 |
| Ni | 56 |
| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ 5h | 101 |
| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ 20h | 98 |
| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ 40h | 90 |
| $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ 40h | 74 |
| $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ 40h | 111 |



3.1.6 Resistencia a la corrosión

Los efectos del tiempo de molienda y composición de los materiales en el comportamiento frente a la corrosión fueron investigados en diversas disoluciones mediante polarización lineal.

Las curvas j - E obtenidas para el $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, sintetizado a 5, 20 y 40 h de molienda, en disoluciones de NaOH, NaCl y H_2SO_4 0.5M, se muestran en la Figura 34, curvas similares fueron obtenidas para los otros materiales, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$. Se observa en todos los sistemas, que las ramas anódica y catódica no presentan una conducta típica de Tafel debido a procesos de pasivación y control difusional en ambas ramas. Las curvas potenciodinámicas muestran, en general en todos los medios, un ligero desplazamiento del E_{corr} en dirección positiva con el incremento en el tiempo de molienda a excepción del medio neutro, lo cual podría estar asociado a la reducción del tamaño del grano cristalino y de partícula.

Las curvas de polarización en los medios electrolíticos ácido y alcalino presentan un comportamiento activo-pasivo-transpasivo. Basado en estudios previos [183] la formación de la película pasiva en la superficie es uno de los factores que afectan las propiedades de corrosión del material. En el mecanismo de pasivación está involucrada la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie con la consecuente formación de películas pasivas de óxidos y/o hidróxidos de níquel y cobalto.

En medio alcalino se observan corrientes de pasivación, j_{pas} , de 3.648×10^{-5} , 0.703×10^{-5} y $0.927 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, para 5, 20 y 40 h de molienda, aunque la disminución de la j_{pas} no es muy importante, sí parece indicar que una reducción del tamaño de cristal o de partícula implica una mayor protección de la película pasiva.

En medio ácido se puede observar un comportamiento similar, al decrecer el tamaño de grano cristalino disminuye la j_{pas} . En tanto que en medio neutro en presencia de cloruros no es evidente el proceso de pasivación, pero si se observa el incremento de la j al aumentar el tiempo de molienda. Este efecto está asociado a la presencia de cloruros,



aniones despasivantes que evitan la formación de la película pasiva o bien provocan su ruptura.

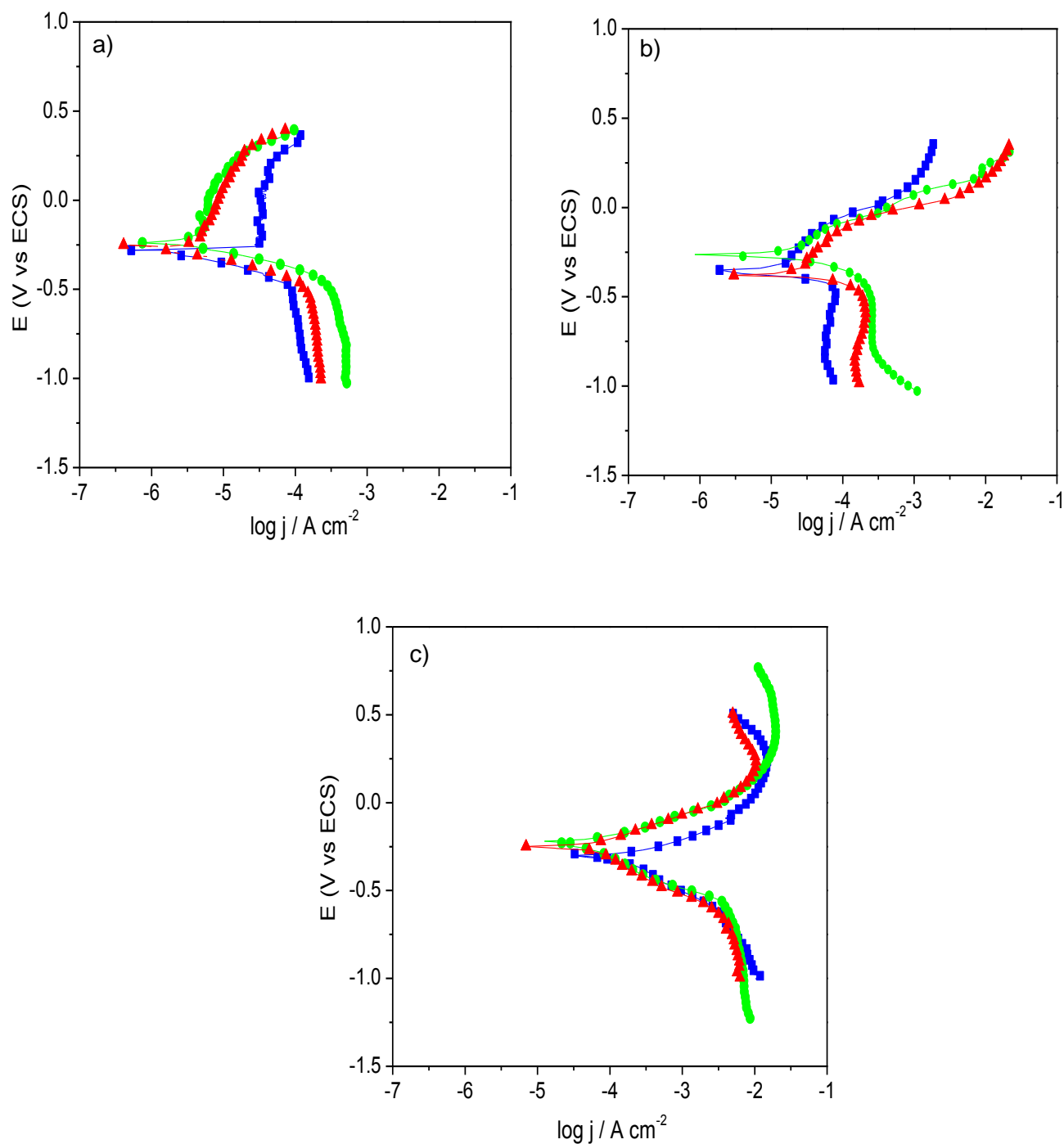


Figura 34. Curvas de polarización correspondientes de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ a (---■---) 5 h, (---●---) 20 h y (---▲---) 40 h de molienda, en 0.5 M de a) NaOH, b) NaCl y c) H_2SO_4 .



En la rama catódica en las tres disoluciones, se observa también la presencia de una corriente límite, j_{lim} , asociada al control por difusión del proceso de reducción de los protones y del oxígeno presente en la disolución de acuerdo a las siguientes reacciones:

En medio ácido [184]:



y en medio básico y neutro [185]:



Esta corriente límite es menor en medios básico y neutro, debido a la menor presencia de protones en la disolución y a la baja solubilidad del oxígeno.

La determinación de diversos parámetros cinéticos del proceso de corrosión se llevó a cabo a partir del análisis de las curvas j - E . Sin embargo, debido al comportamiento no lineal de la rama anódica, solo se consideró la rama catódica para su determinación. Para evitar la presencia de algún grado de no linealidad en la región de la pendiente de Tafel de la curva catódica, la constante de Tafel fue calculada como la pendiente de los puntos localizados entre -80 y -100 mV con respecto al E_{corr} . La corriente de corrosión fue entonces determinada por la intersección de esta línea con el potencial a corriente cero en la curva potenciodinámica. Este punto de intersección determina el potencial de corrosión, E_{corr} y la densidad de corriente de corrosión, j_{corr} . Los valores de los parámetros así determinados para la aleación Co₃₀Ni₇₀, se muestran en la Tabla 12.

Por lo que respecta al E_{corr} y al E_{ocp} , no se observan diferencias significativas ni por el tiempo de molienda ni por el medio electrolítico. Ambos parámetros presentan un comportamiento más activo en medio neutro, seguido del medio ácido, y finalmente los que presentan una conducta más noble, son los del medio básico. Estos datos concuerdan con la conducta observada en otros estudios en barras de Co masivo en



medios ácido, neutro y básico [186], y con aleaciones nanocristalinas Ni-Co en medio neutro [128].

Tabla 12. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización en 0.5 M de NaOH, NaCl y H₂SO₄

| Co₃₀Ni₇₀ | E_{OCP} | E_{corr} | $j_{corr} \times 10^5$ | b_c |
|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|
| | /mV | /mV | /A cm⁻² | /mV mA⁻¹ |
| 5 h NaCl | -354 | -347 | 0.449 | 63 |
| 20 h NaCl | -265 | -264 | 1.400 | 96 |
| 40 h NaCl | -377 | -376 | 1.400 | 60 |
| 5 h H ₂ SO ₄ | -303 | -296 | 9.530 | 203 |
| 20 h H ₂ SO ₄ | -218 | -290 | 2.150 | 121 |
| 40 h H ₂ SO ₄ | -250 | -289 | 2.580 | 150 |
| 5 h NaOH | -281 | -281 | 0.372 | 141 |
| 20 h NaOH | -239 | -243 | 0.664 | 123 |
| 40 h NaOH | -250 | -249 | 0.251 | 126 |

Es evidente también que la densidad de corriente de corrosión presenta un incremento con el tiempo de molienda en NaCl, lo que sugiere que la reducción en el tamaño de partícula afecta de manera negativa a la resistencia a la corrosión en este medio. Efecto contrario se observa en medio ácido, en donde para 5 h de molienda la j_{corr} es mucho mayor que la observada para 20 y 40 h de molienda. Finalmente, en medio básico se observa que la j_{corr} se incrementa entre el tiempo de molienda de 5 a 20 h; sin embargo, para 40 h la densidad de corriente es aun menor que a 5h. En la Figura 35 se muestra el efecto del tiempo de molienda en la j_{corr} para la aleación Co₃₀Ni₇₀ en los tres medios estudiados.

De acuerdo a los valores j_{corr} obtenidos en las diferentes disoluciones es evidente que la resistencia a la corrosión presenta el siguiente orden NaOH > NaCl > H₂SO₄. Esta comportamiento podría ser explicado considerando que en medio alcalino se forman películas pasivas de Ni(OH)₂ y Co(OH)₂ que bloquean la superficie. En tanto que en H₂SO₄, al reducirse el tamaño de la cristalita, la resistencia a la corrosión disminuye, lo



cual puede ser debido a la naturaleza de la película pasiva sobre la superficie de la aleación nanocristalina.

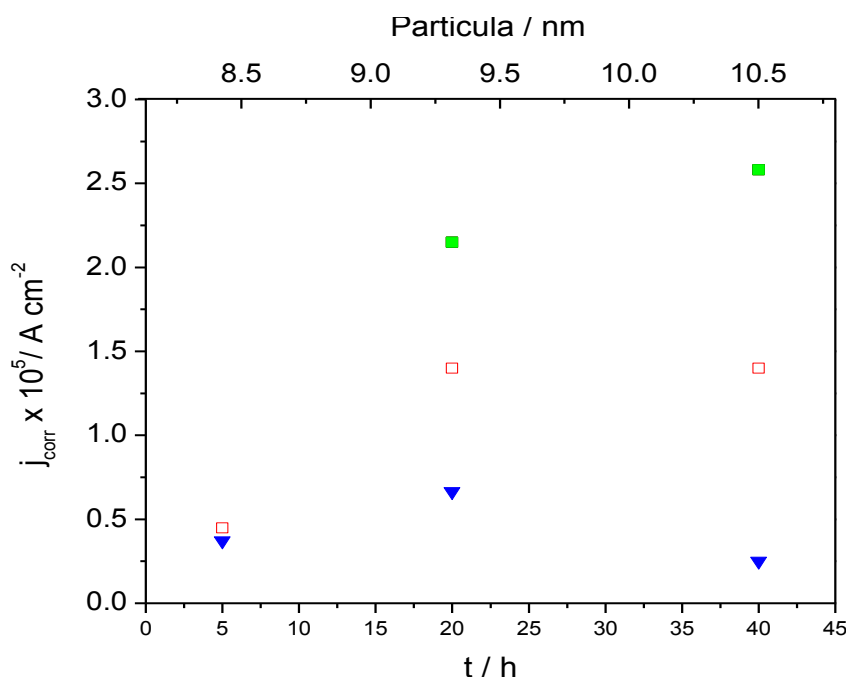


Figura 35. Variación de la j_{corr} con el tiempo de molienda

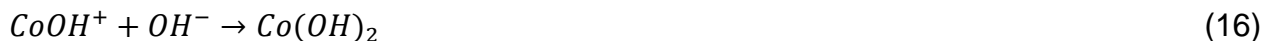
(▼) NaOH, (□) NaCl y (■) H₂SO₄.

Se ha encontrado [183], que la película pasiva formada en medio ácido es discontinua y muestra muchos defectos, que se incrementan cuando el tamaño de grano disminuye. Un comportamiento similar fue observado en el estudio de resistencia a la corrosión de barras de Co en HCl, KH₂PO₄ y NaOH, atribuyéndose a la formación de una película pasiva de CoO o CoO·H₂O, la cual presenta comportamientos diferentes de acuerdo al medio; en medio ácido la película es inestable, permitiendo la disolución de la misma; en medio neutro tiende a estabilizarse, mientras que en medio básico sufre una reoxidación a CoOOH o a Co₃O₄ [186].

La presencia y crecimiento de la película pasiva en los tres medios ocurre de acuerdo a las siguientes reacciones químicas y electroquímicas [183, 186]



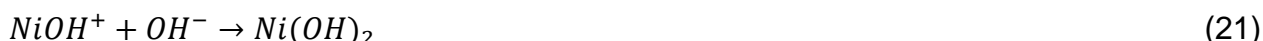
Para el Co en medio alcalino:



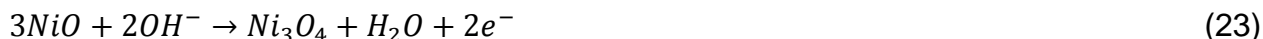
o bien



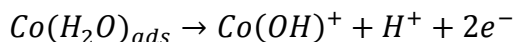
Para el Ni:



o bien



Para el Co en medio neutro:



Para el Ni:





Para el Co en medio ácido:



Para el Ni:



Por otro lado, el comportamiento j - E en función de la composición de la aleación en medio neutro, se muestra en la Figura 36.

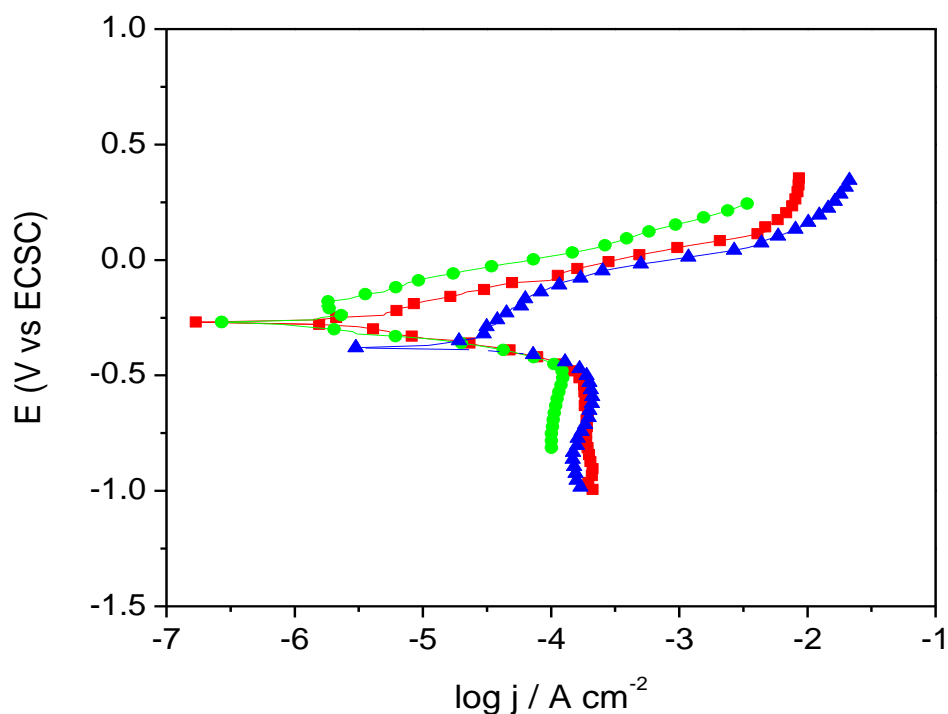


Figura 36. Curvas de polarización a 40 h de molienda en 0.5 M de NaCl

(--▲--) $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, (---●---) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y (---■---) $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$.



En donde se puede observar que al incrementarse el contenido de Co en la aleación, el E_{corr} , tiende a desplazarse en dirección positiva, lo cual no concuerda con los resultados esperados, ya que el Co es un elemento más activo que el Ni ($E^0_{Co^{2+}/Co^0} = -0.28 V$ y $E^0_{Ni^{2+}/Ni^0} = -0.23V$), por lo que al incrementarse el contenido de Co se esperaría que el E_{corr} se desplazara en dirección negativa. Esta conducta está asociada a la formación de una solución sólida con un comportamiento más noble.

Los parámetros obtenidos a partir de la pendiente de Tafel catódica, se muestran en la Tabla 13. Como se puede observar la j_{corr} disminuye con el incremento en el contenido de Co de 30 a 50% en peso se observan valores son muy similares para contenidos de Co entre 50 y 70 % en peso. El comportamiento observado es contrario a lo que se esperaría, considerando que el Co es más activo que el Ni, por lo tanto la j_{corr} debería ser mayor para la aleación $Co_{70}Ni_{30}$. Además, considerando que al incrementarse el contenido de Co, el tamaño de grano cristalino disminuye de 11.8 a 9 nm, se podría establecer que los límites de grano se incrementan, y por lo tanto, de acuerdo a la teoría clásica de corrosión [74] debería incrementarse la j_{corr} . Aunque los datos no parecen estar de acuerdo con los que se esperaría para este tipo de sistemas, resultados similares fueron también observados para aleaciones Ni-Co nanocristalinas obtenidas por electrodeposición [128].

Tabla 13. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización en 0.5 M NaCl a 40 h de molienda

| 40 h de molienda en NaCl | E_{OCP} /mV vs ECS | E_{corr} /mV vs ECS | $j_{corr} \times 10^5$ /A cm ⁻² | b_c /mV mA ⁻¹ |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|
| Co ₃₀ Ni ₇₀ | -379 | -376 | 1.400 | 60 |
| Co ₅₀ Ni ₅₀ | -207 | -271 | 0.219 | 94 |
| Co ₇₀ Ni ₃₀ | -207 | -271 | 0.281 | 101 |

Ramanauskas y col [187], realizaron un estudio de la resistencia a la corrosión en aleaciones Zn-Ni, en donde relacionan una menor j_{corr} para mayores contenidos de Zn con la presencia de planos cristalográficos con altas densidades de empaquetamiento,



es decir, una mayor resistencia a la corrosión conforme la intensidad del plano con alta densidad de empaquetamiento se incrementa. En este estudio, para la aleación $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, el plano (111) tiene la mayor densidad de empaquetamiento, y de acuerdo con los resultados de XRD, en esta aleación se presenta la mayor intensidad en esta dirección. Sin embargo, las aleaciones que presentan una menor j_{corr} , son las que tienden a presentar menores intensidades del plano (111). Por otro lado, Bakhit y col. [128], asociaron la menor j_{corr} a diversos factores: *i.* Tamaño de grano cristalino moderado, *ii.* Orientación preferencial en el plano (111) y *iii.* Presencia de una sola estructura de fase. Todos estos factores se presentan en la aleación con menor contenido de cobalto ($\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$) lo que explicaría que sea esta aleación la que muestra una menor j_{corr} frente a aleaciones con mayor contenido de cobalto.

3.2 Síntesis por Electrodeposición

Como se describió en la sección 2.1.2, el proceso de electrodeposición se llevó a cabo en ausencia y presencia de campo magnético, imponiendo una corriente constante.

3.2.1 Estudio voltamperométrico de los procesos Redox

Con el objetivo de determinar el rango de potencial y corriente, en donde se lleva a cabo la reducción de los iones Co^{2+} y Ni^{2+} y la oxidación de los depósitos, se llevó a cabo un barrido de potencial, a partir del potencial a circuito abierto, $E_{i=0}$, en dirección negativa hasta un potencial de -1.0 V, potencial al cual se invirtió la dirección del barrido, hasta un potencial de 0.06 V, potencial al cual nuevamente se invirtió el barrido para terminar el ciclo a $E_{i=0}$. El depósito de Co-Ni se llevó a cabo en diferentes disoluciones electrolíticas denominadas: A: 0.2 M CoSO_4 , B: 0.2 M NiSO_4 , C: 0.2 M CoSO_4 + 0.4 M NiSO_4 , D: 0.2 M CoSO_4 + 1 M NiSO_4 , y E: 0.2 M CoSO_4 + 2.8 M NiSO_4 , a las cuales se les agregó 30 g L^{-1} H_3BO_3 + 1 g L^{-1} sacarina, en la Tabla 14 se muestran las relaciones molares de cada compuesto y las teóricas en % peso. La temperatura fue regulada a 55°C mediante un criostato de recirculación.



Tabla 14. Relaciones molares y de % peso presentes en el electrolito.

| Disolución | Electrólito | | Electrolito | |
|------------|----------------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|
| | Co ₂ SO ₄ / M | Ni ₂ SO ₄ /M | Co / % peso | Ni / % peso |
| A | 0.2 | 0.2 | 100 | 0 |
| C | 0.2 | 0.4 | 33 | 67 |
| D | 0.2 | 1 | 17 | 83 |
| E | 0.2 | 2.8 | 7 | 93 |
| B | --- | 0.2 | 0 | 100 |

En la Figura 37 se muestran los voltamperogramas para Co (baño A), Ni (baño B) y Ni-Co (baño D), obtenidos a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹. Al iniciar el barrido en dirección negativa es posible observar un incremento en la corriente a potenciales de -0.85 -0.84 y -0.89 V vs ECS asociados a los depósitos de Co, Ni y Co-Ni, respectivamente. Debido a que la reacción de evolución de hidrógeno ocurre simultáneamente con el electrodeposición de Co y Ni, durante el proceso, se observó la formación de burbujas sobre la superficie del electrodo.

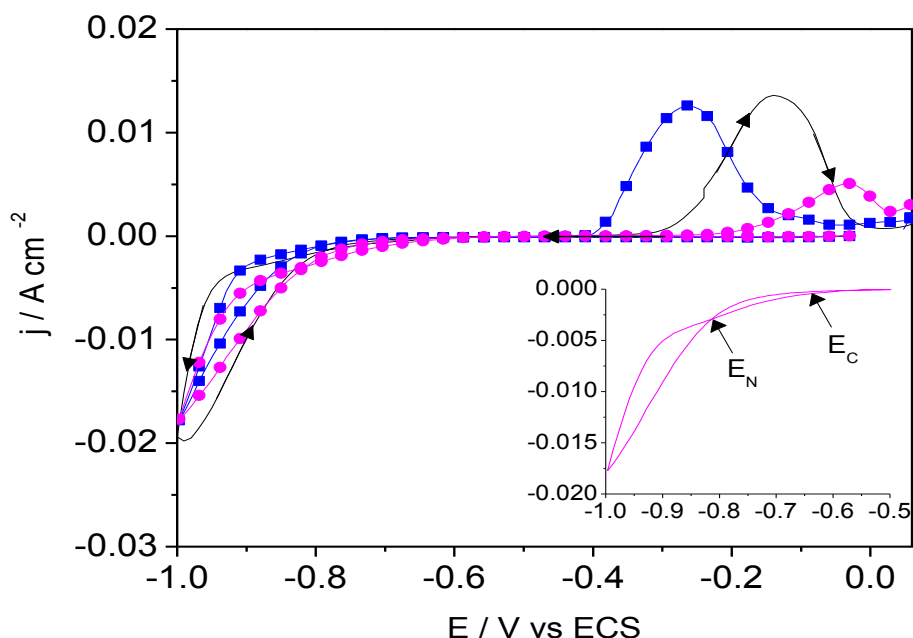


Figura 37. Voltametría cíclica para las disoluciones A (---■---), B (---●---) y D (—), $v = 20$ mVs⁻¹.



El proceso de reducción simultánea de los iones Co^{2+} y Ni^{2+} ha sido considerado como un proceso anómalo, llevándose a cabo primeramente la reducción del metal más activo, Co, e inhibiéndose la reducción del metal más noble, Ni [188, 189, 190]; esto se ha explicado teniendo en cuenta que los potenciales a los cuales tiene lugar la reducción de Co y Ni son próximos a la reacción de descomposición del agua para producir H_2 y OH^- ; los OH^- reaccionan con los iones cobalto y níquel de la disolución para formar especies del tipo $\text{Co}(\text{OH})^+$ y $\text{Ni}(\text{OH})^+$ que se adsorben sobre la superficie del electrodo, para posteriormente reducirse a Co y Ni metálico.

La mayor o menor adsorción de estas especies sobre el electrodo determina la deposición anómala de la aleación en determinadas condiciones. De las dos especies formadas, el $\text{Co}(\text{OH})^+$ es la especie más favorecida para adsorberse, por lo que el contenido de los depósitos muestra en general, una mayor concentración de cobalto que de níquel, como se pondrá en evidencia más adelante.

Al invertir el barrido en dirección positiva se pueden observar dos cruces entre las ramas anódica y catódica; el primer cruce denominado sobrepotencial de nucleación, E_n , es característico de los procesos de nucleación y crecimiento sobre un sustrato diferente al del metal que se está depositando [191], mientras que el segundo cruce, denominado E_c , está relacionado con el potencial de equilibrio termodinámico del sistema para las condiciones experimentales [192], ver recuadro de la Figura 37. Continuando con el barrido, se observa para los tres perfiles j - E , un pico anódico ancho correspondiente a la oxidación del Co con un $E_{pa} = -0.265$ V, en tanto que para la oxidación de Ni $E_{pa} = -0.032$ V, y como era de esperar, el potencial de pico anódico de la aleación se encuentra en un potencial intermedio entre ambos potenciales de pico, $E_{pa} = -0.133$ mV, llevándose a cabo la oxidación simultánea de ambos metales.

En la Figura 38 se muestran los voltamperogramas obtenidos con distintas relaciones Co:Ni, donde se puede observar un incremento en las corrientes tanto catódicas como anódicas, conforme se incrementa la concentración de níquel en el baño. Observándose también un solo pico de oxidación, que presenta diferentes densidades



de corriente. Los potenciales de pico anódico, E_{pa} , para las diferentes disoluciones C, D y E son de -0.170, -0.163 y -0.132 V vs ECS, respectivamente, observándose un desplazamiento hacia potenciales más positivos conforme el contenido de Ni disminuye. Resultados similares han sido observados durante el proceso de electrodeposición de Ni-Co-Cu obtenidos aplicando distintos potenciales [193].

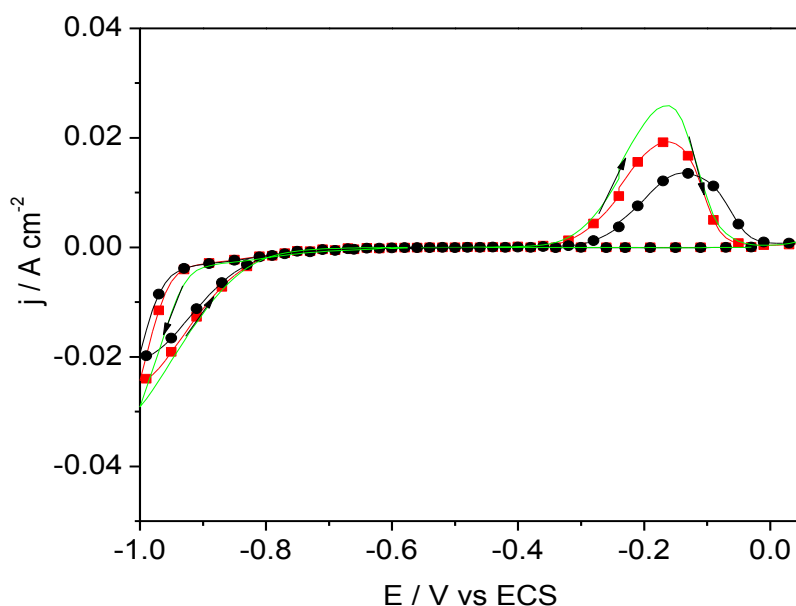


Figura 38. Voltametría cíclica para las disoluciones C (--●--), D (--■--) y E (—) a partir de una disolución de $\text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{sacarina}$, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$

Para establecer el efecto del campo magnético en la respuesta voltamétrica en el proceso de codepósito de Co-Ni, se realizó la electrodeposición en presencia de un electroimán de campo variable, variando el campo de 0 a 0.5 T.

La Figura 39 muestra las curvas voltamétricas obtenidas en la disolución D sobre un substrato de cobre a dos diferentes campos y se comparan con la curva voltamétrica obtenida sin campo.

En el barrido catódico se observa un incremento del 533% (calculado a un potencial de -0.95 V vs ECS), en la corriente de reducción asociada al depósito de Co y Ni, cuando el campo magnético es de 0.1 T. No obstante esta corriente de reducción decrece para



un campo aplicado de 0.5 T (364%). De lo anterior se puede establecer que la aplicación de un campo externo modifica el proceso de electrodeposición de la aleación Co-Ni, requiriéndose un menor sobrepotencial para llevar a cabo el electrodeposición de la aleación. Sin embargo no es función de la magnitud del campo aplicado.

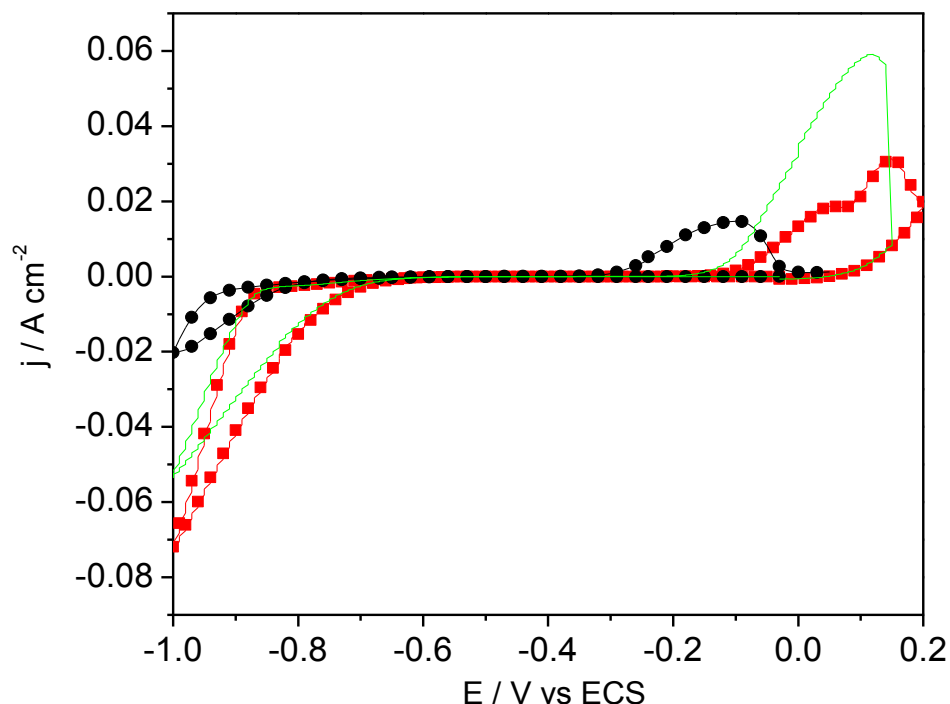


Figura 39. Voltametría cíclica para la disolución D a diferentes campos magnéticos, (---●---) 0 T, (---■---) 0.1 T y (—) 0.5 T, a partir de una disolución de $\text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{sacarina}$, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$

Por otro lado, en el proceso de oxidación de la aleación se observa un desplazamiento de los potenciales de pico en dirección positiva en presencia del campo magnético e inclusive con un campo de 0.1 T se observa un desdoblamiento del pico de oxidación. El desdoblamiento de dicho pico puede ser debido a la presencia de dos fases en la aleación formada; este resultado ya ha sido observado por otros autores en la electrodeposición de aleaciones CoNiP (5). Cuando el campo aplicado aumenta en intensidad hasta un valor de 0.5 T, se observa un solo pico de mayor intensidad, cuyo potencial de pico se sitúa entre los valores de los potenciales de pico obtenidos



aplicando campos de 0.1 T y 0T. Esta diferencia en las curvas voltamétricas con y sin campo, indican una modificación del proceso de electrodeposición, probablemente asociado a un cambio en la orientación preferencial.

3.2.2 *Electrodepósito a corriente constante*

Las películas de Co-Ni se sintetizaron cronopotenciométricamente aplicando una corriente constante de -8 mA, en ausencia y presencia de campo magnético, con el objetivo de observar las posibles modificaciones en las características morfológicas, estructurales y magnéticas de los depósitos obtenidos.

3.2.3 *Microscopia Electrónica de Barrido*

La morfología de los materiales sintetizados galvanostáticamente fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 40 se muestran las micrografías obtenidas a 30,000x tanto para las aleaciones sintetizadas, como para electrodepuestos de Co y Ni obtenidos bajo las mismas condiciones de agitación temperatura y concentración, que las disoluciones electrolíticas que contenían los dos iones metálicos. Se observa claramente que la composición del electrolito modifica la morfología de las películas obtenidas. Se presenta una transición de morfología acicular a semiesférica-lisa, así como una reducción del tamaño de partícula con el incremento en el contenido de Ni.

El depósito obtenido a partir de la disolución A, muestra una morfología acicular con una longitud promedio de 400 nm, que es característica de las películas de Co [2], al llevar a cabo el electrodeposición con la disolución C, se presenta un cambio de morfología acicular a semiesférica, además de una reducción del tamaño promedio de partícula de 400 a 66 nm debido a la presencia de Ni. Al incrementarse el contenido de Ni, disolución D, se mantiene la morfología observada con la disolución C, pero se presenta una mayor reducción del tamaño de partícula promedio, pasando de 66 a 40 nm para las disoluciones C y D, respectivamente.

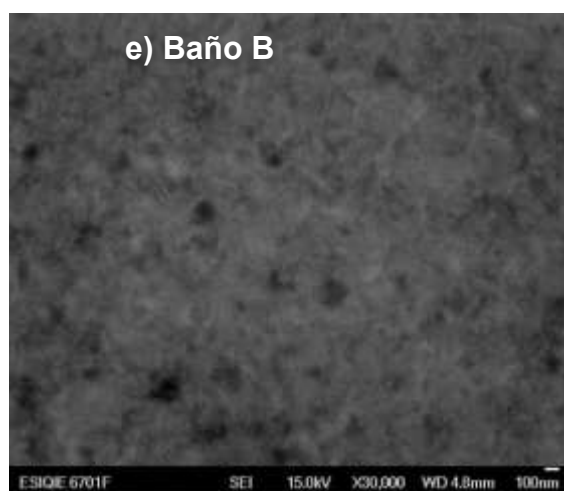
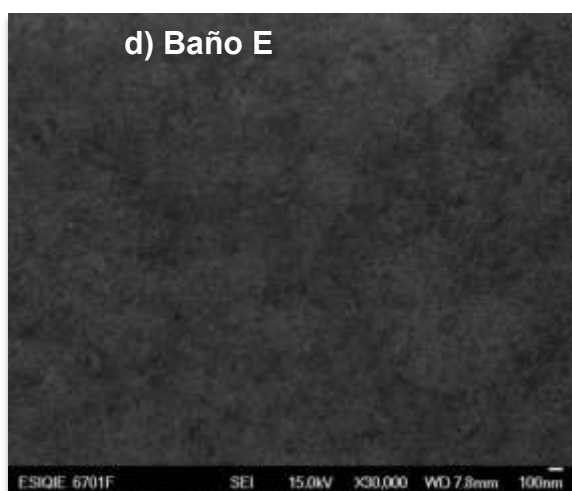
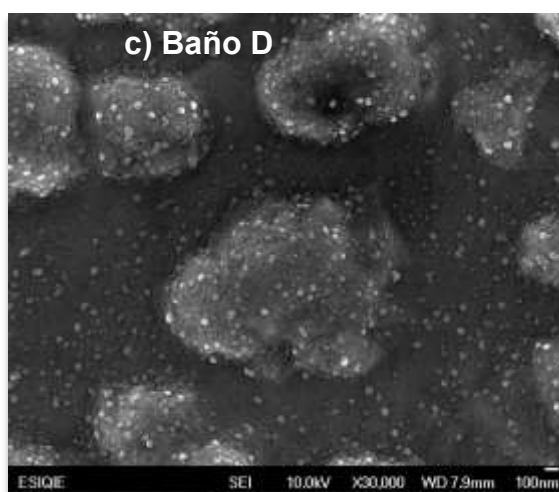
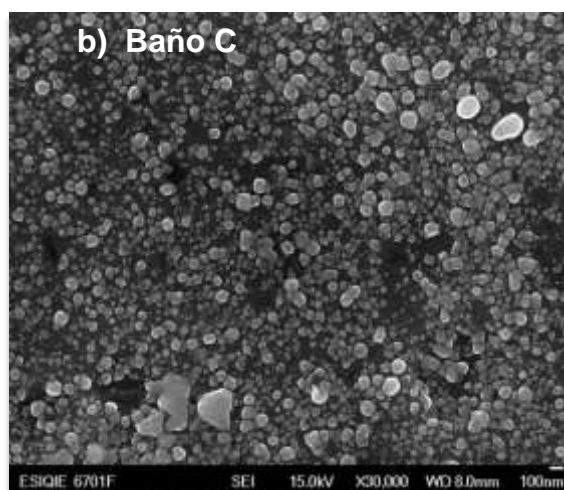
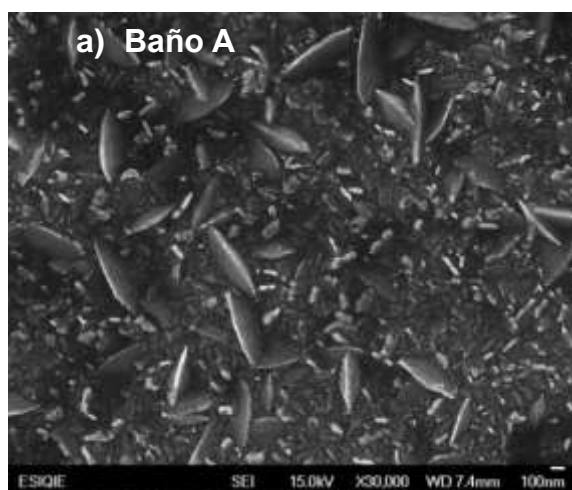


Figura 40. Micrografías SEM de las películas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x-100}$, obtenidas a partir de a) baño A, b) baño C, c) baño D, d) baño E y e) baño B.



Sin embargo, un mayor contenido de Ni en la disolución E, produce una superficie completamente lisa, muy similar al electrodeposición de Ni, debido a que el contenido de Ni en esta disolución es mayor que en las otras disoluciones. La composición de las películas sintetizadas fue evaluada mediante microanálisis cuantitativo (EDX); la composición de cada película de acuerdo a la disolución se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15. Resultados del microanálisis obtenido mediante EDX.

| Disolución | Electrólito | | Película | |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Co / % peso | Ni / % peso | Co / % peso | Ni / % peso |
| A | 100 | 0 | 100 | 0 |
| C | 33 | 67 | 73 | 27 |
| D | 17 | 83 | 50 | 50 |
| E | 7 | 93 | 27 | 73 |
| B | 0 | 100 | 0 | 100 |

Se observa que el porcentaje de Ni depositado fue de 27, 50 y 73 % en peso en las disoluciones C, D y E, respectivamente. La composición de los electrodepositos no corresponde con el contenido de iones en el electrolito. Este hecho es debido como ya se ha indicado previamente, a que durante el proceso de electrodeposición simultáneo, la velocidad de reducción de los iones Co^{2+} es mayor que la del Ni^{2+} , lo cual significa que la reducción de los iones Ni^{2+} , metal más noble, es inhibida. Debido a esta inhibición se requiere una alta concentración de níquel en el electrolito, mientras que no es necesario incrementar la concentración de Co^{2+} en la disolución [194]. Este comportamiento ha sido observado en diversas investigaciones de electrodeposición con metales del grupo del hierro como Ni-Fe [195], Ni-W [196], Zn-Co [197], Zn-Ni [198], Zn-Fe [199] y Co-Ni [200, 201, 202, 203], entre otros.

Por otro lado, con el propósito de observar el efecto del campo magnético en la morfología de los materiales sintetizados, se analizaron las películas obtenidas aplicando un campo magnético de 0.1 y 0.3 Teslas (T) durante el proceso de electrodeposición. Las morfologías obtenidas mediante SEM para el material sintetizado a partir del baño D ($\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$) se muestran en la Figura 41.

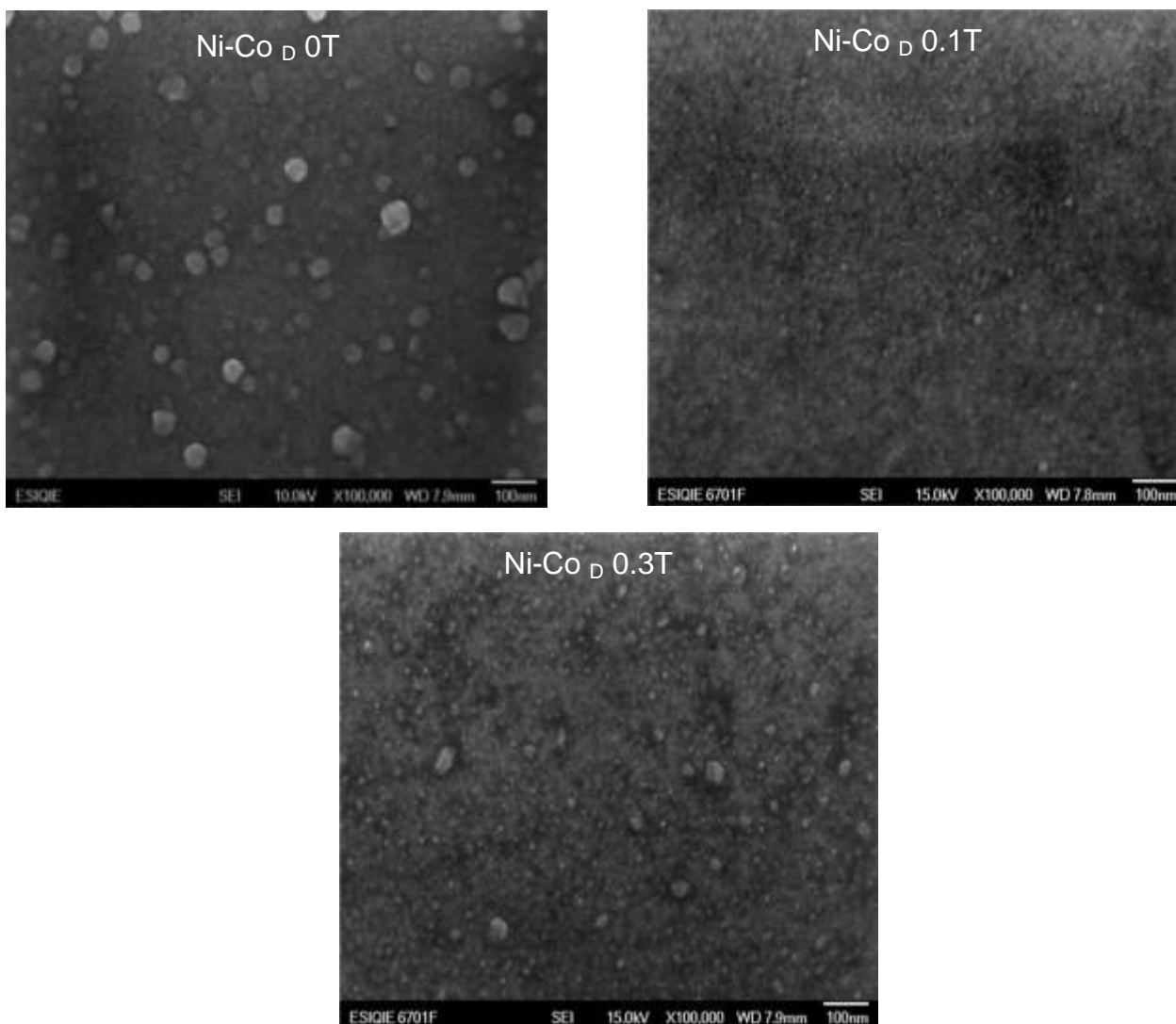


Figura 41. Micrografías obtenidas mediante SEM, para los materiales sintetizados a partir de la disolución D, aplicando diferentes campos magnéticos.

La morfología en presencia de campo magnético muestra una disminución del tamaño de partícula pasando de 40 nm sin campo a 12 nm cuando se aplica un campo de 0.1T. Sin embargo, al incrementarse la intensidad del campo a 0.3 T las partículas presentan un mayor tamaño, del orden de 25 nm. Este comportamiento puede ser explicado en términos de una mayor atracción de las partículas formadas cuando el campo magnético se aumenta, provocando este hecho un aumento en el tamaño de las nanopartículas formadas.



Las micrografías obtenidas en el baño C se muestran en la Figura 42. En ausencia de campo se observa una morfología acicular con una longitud promedio de 15-20 nm.

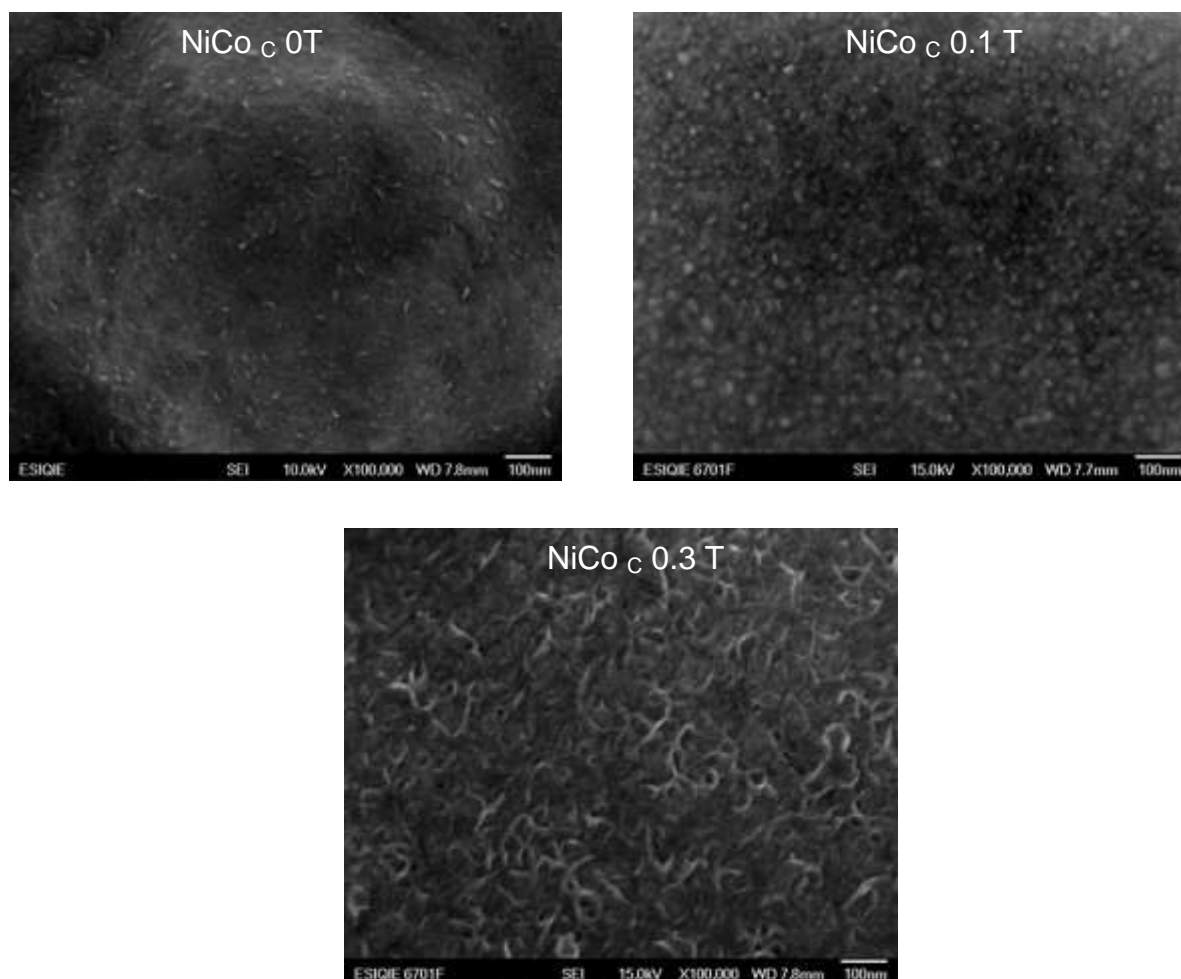


Figura 42. Micrografías obtenidas mediante SEM, para los materiales sintetizados a partir de la disolución C, aplicando diferentes campos magnéticos.

Cuando se aplicó un campo magnético de 0.1 T durante el electrodeposición se observó una reducción del tamaño de partícula a valores entre 8 y 12 nm. Por el contrario y de forma similar a lo observado utilizando el baño D, al aumentar el campo aplicado a 0.3 T, la morfología cambia drásticamente, en este caso, hay un ligero aumento del tamaño promedio, pero lo más relevante es la formación de nanohojas con un diámetro entre 8 y 16 nm aproximadamente.



Morfologías similares han sido observadas en la electrodeposición de Co-Ni sobre ITO (óxido de estaño e indio), aplicando un campo magnético entre 9 a 12 T, este cambio tan drástico en morfología se atribuye al efecto de la densidad de flujo magnético aplicado [193]. Aunque los campos aplicados en este estudio son mucho menores, el comportamiento de la morfología es muy similar.

En resumen, la morfología y el tamaño de partícula, de las películas, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ presenta cambios que dependen de la composición del baño y de la presencia de campo magnético durante la electrosíntesis de las mismas.

3.2.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM por sus siglas en inglés)

Se llevó a cabo la caracterización por AFM de los electrodepuestos con el fin de estudiar la influencia del refinador de grano, el campo magnético externo y la composición del baño electrolítico en la rugosidad de la película, ya que mediante esta técnica es posible obtener una resolución mayor que la obtenida en SEM, por lo cual los valores en tamaños de partícula observados difieren, teniendo mayor exactitud los de AFM.

En la Figura 43 se muestran las imágenes de AFM de la aleación sintetizada mediante electrodeposición en el baño D ($\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$) en presencia y ausencia de sacarina. Claramente se observa una gran reducción en el tamaño de partícula cuando se lleva a cabo la síntesis en presencia de este compuesto, alcanzando tamaños de partícula entre los 30 y 40 nm, mientras que la misma muestra sintetizada sin sacarina presenta tamaños de partícula entre 600 y 700 nm.

La adición de sacarina en disolución presenta efectos en la morfología, provocando un acabado brillante y suavizado, además de reducir esfuerzos internos, lo que permite obtener menores tamaños de partículas y una distribución más homogénea [204, 205]. Esta capacidad de la sacarina para refinar el tamaño de grano es probablemente debido a los efectos combinados de reducción del sobrepotencial para la reducción de los iones [206], incremento de la frecuencia de nucleación mediante el bloqueo del



crecimiento cristalino [207] y un retardo en la difusión superficial de adátomos [208]. Debido a que uno de los objetivos es obtener materiales nanoparticulados, todas las síntesis en este trabajo se llevaron a cabo en presencia de sacarina.

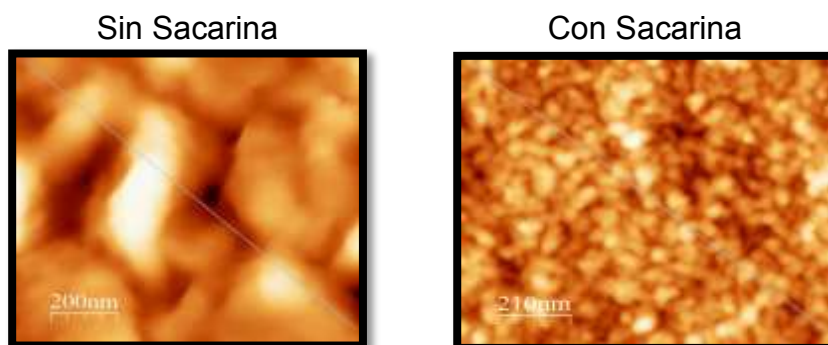


Figura 43. Imágenes de AFM para la película $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, sintetizadas mediante electrodeposición a partir del baño D en presencia y ausencia de sacarina

Posteriormente se analizó el efecto del campo magnético externo durante la electrosíntesis. Los resultados de las películas de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ obtenidas a partir del baño D, se muestran en la Figura 44.

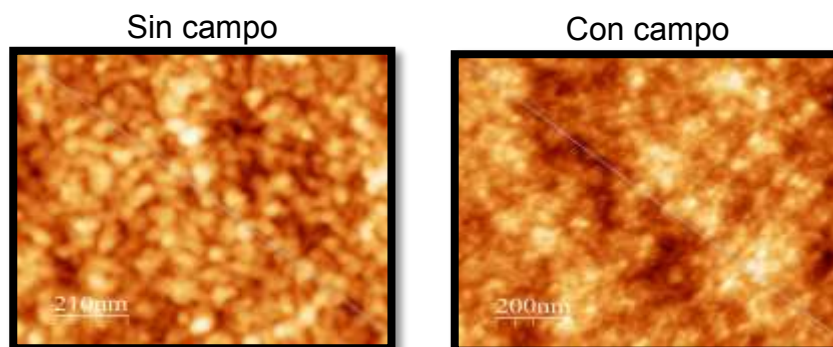


Figura 44. Imágenes de AFM para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, sintetizadas mediante electrodeposición a partir del baño D, en presencia y ausencia de campo magnético.

Las imágenes muestran que en ausencia de campo magnético la morfología es granular con un tamaño de partícula entre 30 y 40 nm, en tanto que, en presencia de campo magnético (0.3 T), la morfología presenta también granos, pero con un tamaño mucho menor, entre 10 y 15 nm; por lo tanto la presencia del campo magnético durante

el proceso de electrodeposito permite obtener menores tamaños de partícula. Estos resultados son congruentes de acuerdo a la literatura, ya que algunos de los efectos del campo magnético son incrementar la velocidad de electrodeposito y reducir el tamaño de grano, debido a la convección inducida por el campo magnético [209].

Se realizaron también análisis de las muestras de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ de distinta estequiometria en presencia de un campo magnético externo. En la Figura 45, se muestran las imágenes representativas de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, variando el contenido tanto de Co como de Ni, baños C, D y E, en presencia de campo magnético (0.3 T).

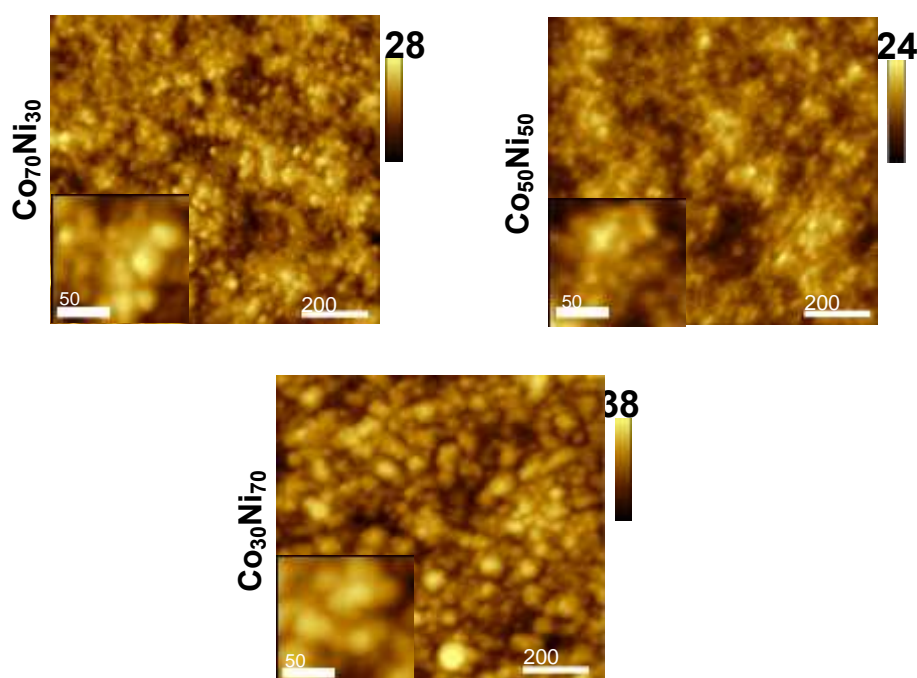


Figura 45. Imágenes obtenidas mediante AFM para las películas de $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ obtenidas mediante electrodeposición a partir de los baños C, D y E respectivamente.

La comparación de estas imágenes revela que existen diferencias en las películas depositadas, dependiendo de su estequiometria. Cuando la película es rica en Co, la morfología presenta una transición de granular a acicular, observándose un tamaño de



grano cercano a los 20 nm, mientras que las películas ricas en Ni tienen un tamaño de grano mayor entre 25 y 35 nm.

Se analizaron varias imágenes de AFM para obtener las curvas de densidad espectral de rugosidad de la superficie topográfica (PSD, por sus siglas en inglés), para determinar la rugosidad superficial de las películas, la cual está dada por [210]:

$$PSD(kt) = \langle h(k, t)h(-k, t) \rangle \quad (37)$$

Donde $h(k, t)$, es la transformada de Fourier de la altura superficial y k es la frecuencia espacial en un espacio recíproco.

Las curvas PSD obtenidas se muestran en la Figura 46, como se puede observar, tienen una forma similar, la única diferencia es en el desplazamiento vertical relativo, el cual está asociado a diferentes rugosidades que presentan las películas. Considerando los valores de PSD para los depósitos de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ con y sin campo, se puede establecer que la rugosidad superficial es mayor para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en ausencia de campo (curva azul). Por otro lado, el cambio de composición solo introduce un pequeño cambio en la rugosidad, que parece estar correlacionado con el cambio en el tamaño de partícula, de tal manera que la película con el tamaño de partícula mayor, es también la que tiene la mayor rugosidad superficial. Por lo tanto, se puede concluir que, ni el empleo de un campo magnético externo ni la composición del baño electrolítico tienen un efecto predominante o fundamental en la rugosidad de la película.

Finalmente, la correlación de la rugosidad superficial está definida por la región lineal del gráfico del PSD para $0.001 < k < 0.01 \text{ nm}^{-1}$. Esta región tiene una pendiente (línea punteada) de -2. Esta dependencia concuerda con lo reportado para la electrodeposición de Cu en presencia de aditivos orgánicos, en donde los datos morfológicos son consistentes con los efectos de suavizado, inducidos por la incorporación de aditivos durante el proceso de electrodeposición, que en este caso fue la sacarina [211, 212].

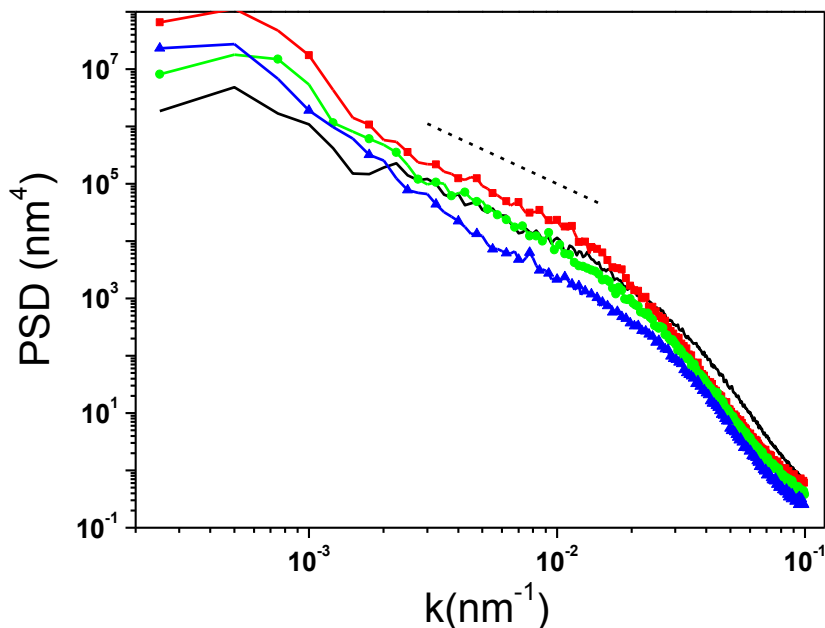


Figura 46. Curva PSD calculada para: (—) $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, (---■---) $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ y (---●---) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ aplicando campo magnético y para (---▲---) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en ausencia de campo.

Se puede afirmar que la presencia de sacarina determina la rugosidad total de la superficie, independientemente de los otros parámetros, mientras que el tamaño de grano está influenciado por la presencia del campo magnético externo aplicado, y por la composición del baño (estequiometría de la aleación).

3.2.5 Difracción de rayos X

La estructura cristalina de las muestras electrosintetizadas fue analizada mediante difracción de rayos X en un rango 2θ de 40 a 60°; a valores de ángulo mayores o menores no aparece ningún otro pico característico de la estructura de Co-Ni. En la Figura 47 se puede observar la presencia de un pico de difracción a 50.50, correspondiente al sustrato de Cu sobre el cual se realizó el electrodeposición. Para analizar los datos de difracción en base a las posiciones de las reflexiones e intensidad de los mismos se utilizaron las cartas JCPDF Co-Ni (fcc) 048490 y Cu (fcc) 040836.

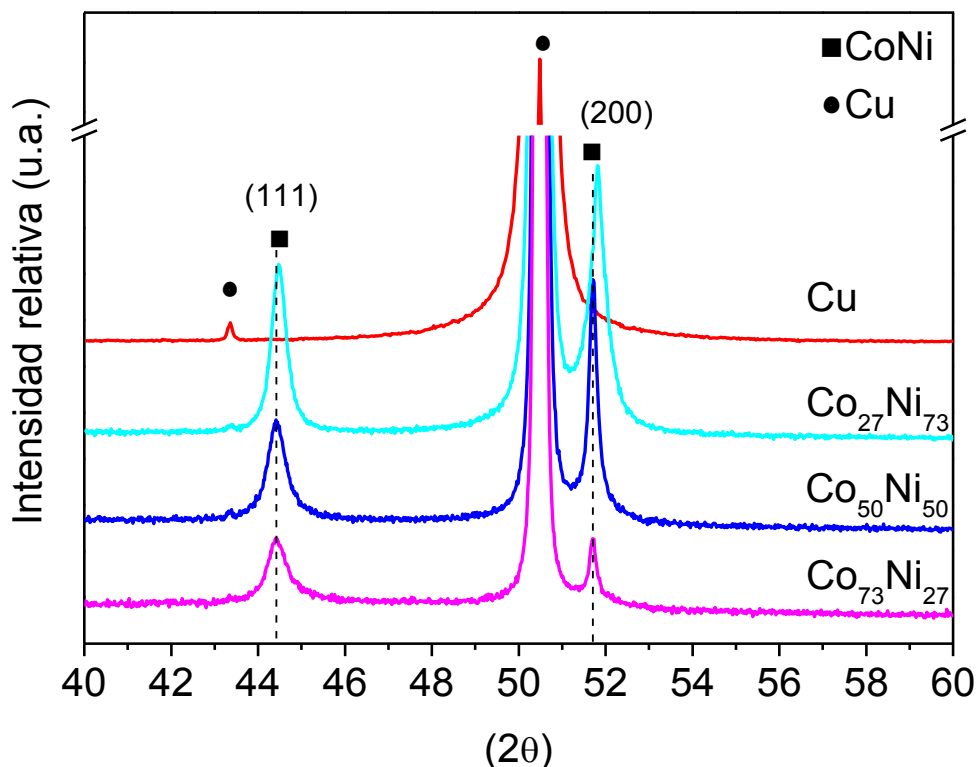


Figura 47. Difractogramas para $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ obtenidos por electrodeposición a -8 mA cm^{-2} durante 10 minutos.

Los patrones de difracción muestran las reflexiones correspondientes a los planos (111) y (200) de la aleación Co-Ni; todos los picos identificados en los difractogramas corresponden a la solución sólida Co-Ni con estructura fcc en el rango composicional de 27 a 73% de Ni. Es posible observar un incremento significativo en las intensidades relativas de ambas reflexiones conforme el contenido de Ni se incrementa. El crecimiento en este caso se produce preferencialmente siguiendo la estructura y textura del sustrato, siendo la dirección preferencial de crecimiento la (200). También se puede observar, de acuerdo a los valores de la Tabla 16, un ligero desplazamiento hacia ángulos mayores conforme el contenido de Ni se incrementa, este desplazamiento es debido a la incorporación de Co en la red del Ni, incrementando el parámetro reticular [213].



Tabla 16. Posición 2θ de reflexiones y tamaño de grano cristalino para $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$

| Material | 2θ (111) | 2θ (200) | GranoCristalino Promedio (nm) |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| $\text{Co}_{27}\text{Ni}_{73}$ | 44.42 | 51.82 | 26 |
| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ | 44.42 | 51.71 | 41 |
| $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$ | 44.47 | 51.71 | 50 |

Se observa también una disminución en el tamaño de grano cristalino con respecto al incremento en el contenido de Ni; esto puede sugerir que la adsorción de los hidróxidos metálicos pueden bloquear los centros de crecimiento activos durante el proceso de electrodeposición, actuando como un refinador de grano. Observaciones similares fueron reportadas por Tury y col [214] y por Bakhit y col. [128] para aleaciones Co-Ni obtenidas mediante la técnica de pulsos de corriente.

En la Figura 48 se muestran los difractogramas obtenidos para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, al variar el campo magnético entre 0 y 0.5 T, en donde se muestra claramente que al aplicar el campo magnético, independientemente de la intensidad de éste, disminuye la reflexión (200), presentando una orientación preferencial en el plano (111), sin desplazamientos en la posición 2θ al modificar la intensidad del campo. Esto es debido a que cuando se aplica un campo magnético, perpendicular al sustrato, tanto el níquel como el cobalto y por ende la formación de la aleación, se texturiza y la estructura cristalina de las muestras sintetizadas sigue el eje de fácil magnetización de una estructura fcc que es la dirección (111), produciendo una drástica reducción del pico de difracción correspondiente al plano (200). El tamaño de cristalita determinado mediante la Ecuación 8, para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, fue de 10 nm para los tres campos aplicados; sin embargo, esta técnica de determinación del tamaño de cristalita no es tan precisa para determinar pequeñas variaciones, de este parámetro.

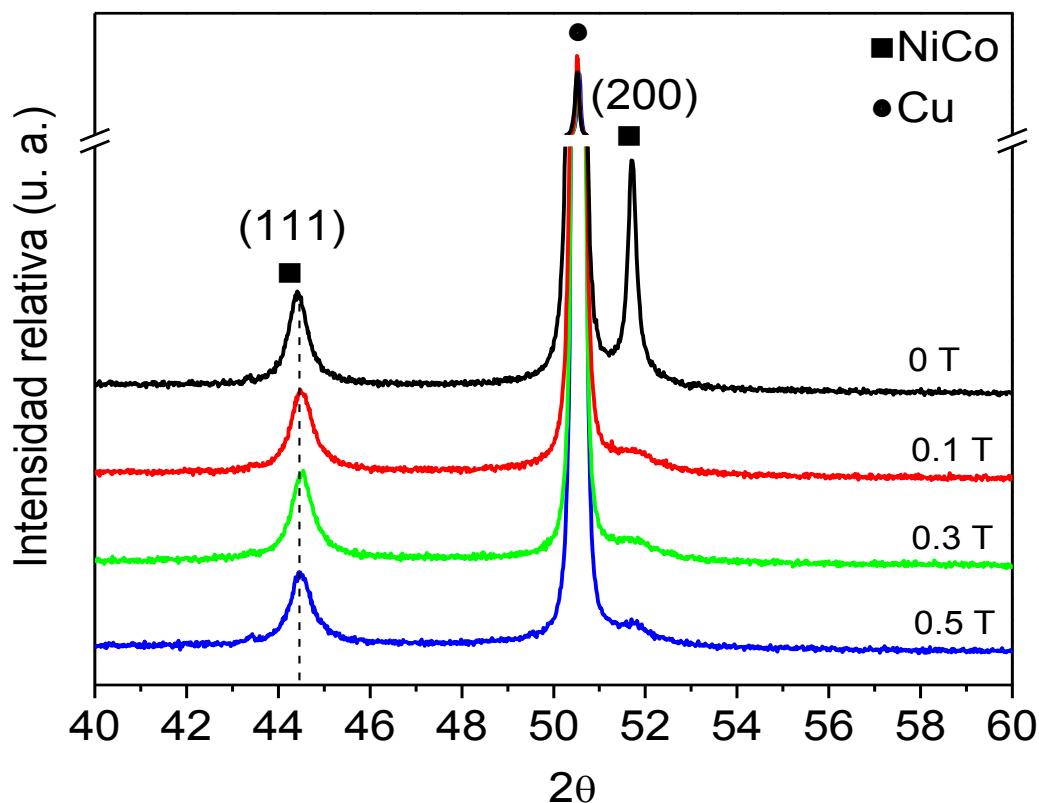


Figura 48. Difractogramas de rayos X obtenidos a partir de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, aplicando un campo magnético variable durante el proceso de electrodeposición

Se puede concluir que la presencia del campo magnético, durante el proceso de electrodeposición reduce el tamaño de cristalita de 41 a 10 nm en la película de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, e induce una orientación preferencial de las películas sintetizadas, estos resultados están de acuerdo con los observados mediante SEM y AFM.

3.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

En la Figura 49 se muestran los espectros de XPS de $\text{Co}3p$ y $\text{Ni}3p$ de las muestras de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, después de la limpieza con bombardeo de iones de Ar^+ . En este estado, las películas están libres de carbón y oxígeno, haciendo posible observar las energías de enlace del Co y Ni metálicos. Para efectos de cuantificación, las bajas energías de enlace de los niveles $3p$ son la mejor opción, debido a una menor contribución de las

capas más superficiales, a la emisión de fotoelectrones con alta energía cinética y a la ausencia de líneas de transición Auger.

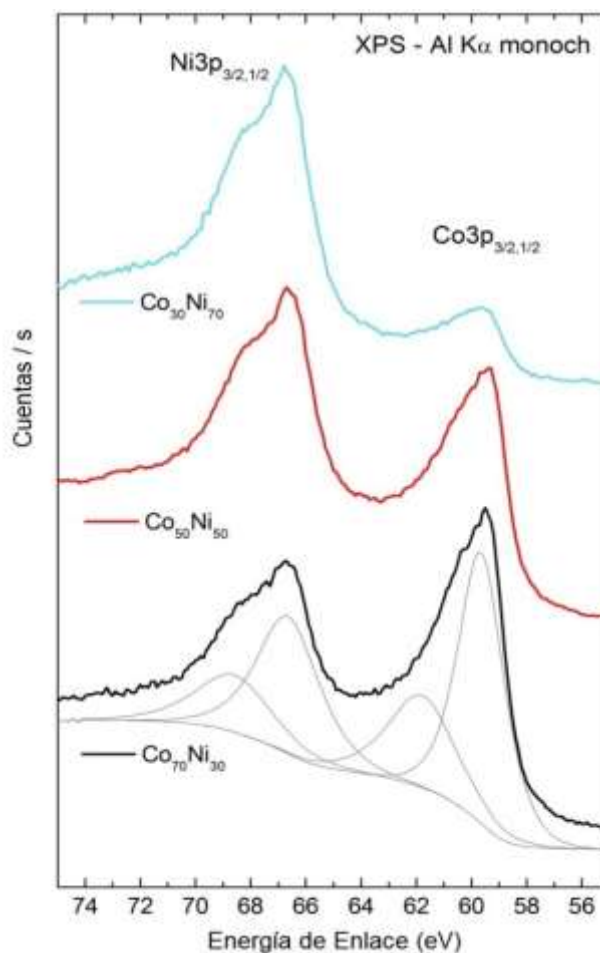


Figura 49. Espectro XPS monocromático Ni3p y Co3p de películas $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ sintetizadas a partir de las disoluciones C, D y E.

Debido a que estos espectros vienen de regiones profundas, la cuantificación composicional puede ser comparada con los valores obtenidos de la muestra masiva, a partir de espectrometría de energía dispersa (EDX por sus siglas en ingles).

A primera vista, la Figura 49 no muestra diferencias en la forma de la curva y posiciones de las energías de enlace, a excepción de sus intensidades, lo cual está correlacionado con la composición nominal de las películas. Mediante la deconvolución del espectro 3p de Co y Ni, que se muestra en la Figura 49 para la aleación obtenida en el baño C, se



pueden observar el spin-split $^{3/2}$ y los dobletes $^{1/2}$. Tras la evaluación del área integral de los componentes y el factor de normalización para cada elemento, los resultados en valores de concentración atómica de Co son de $X = 63, 50$ y 25% para cada una de las aleaciones $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, obtenidas en las disoluciones C, D y E, respectivamente. Del mismo modo, cuantificaciones similares fueron obtenidas para las líneas más complejas de Co y Ni a partir del nivel $2p^{3/2}$, debido al solapamiento de la transición Auger [169], considerando los estados finales de la interferencia de los satélites y el procedimiento de los ajustes, los resultados en concentración atómica para el Co fueron $X = 65, 52$ y 28% , para cada una de las aleaciones $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtenidas en las disoluciones C, D y E, respectivamente. Comparando estos valores con los obtenidos por el estudio de EDX (sección 3.2.3) se puede concluir que las estequiometrias concuerdan con las obtenidas por esta técnica.

En la Figura 50 se muestran los espectros de Co2p y Ni2p correspondientes a la muestra $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ (disolución D), obtenidos en presencia y ausencia de campo magnético durante el proceso de electrodeposición, también se muestra el espectro de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ obtenido en ausencia de campo magnético, después de la limpieza por bombardeo de iones Ar^+ , solo para efectos de comparación [169]. Los detalles del análisis revelan que no hay diferencias significativas entre los espectros de Co y Ni2p tanto en ausencia como en presencia del campo magnético. Los picos del espectro XPS provienen principalmente de la emisión de los estados de oxidación característicos, y confirman la existencia de óxidos de NiO y CoO en la superficie de las muestras [215, 216]. Por otro lado, la fuerte contribución asociada a sus estados metálicos se observa en ambos espectros Co2p y Ni2p, a pesar de la atenuación de sus señales por las capas más externas de la película formada por óxidos de Co y Ni.

Otro aspecto importante es el espesor de la película de pasivación (óxidos). Una inspección detallada en el espectro de Co2p confirma la presencia del estado de oxidación Co^{2+} , de acuerdo a esta línea característica, se muestra un pico principal situado en 781 eV, el cual se desplaza ligeramente hacia altas energías de enlace (en

ausencia de campo magnético) junto con su satélite localizado a una energía de enlace, de 786.5 eV.

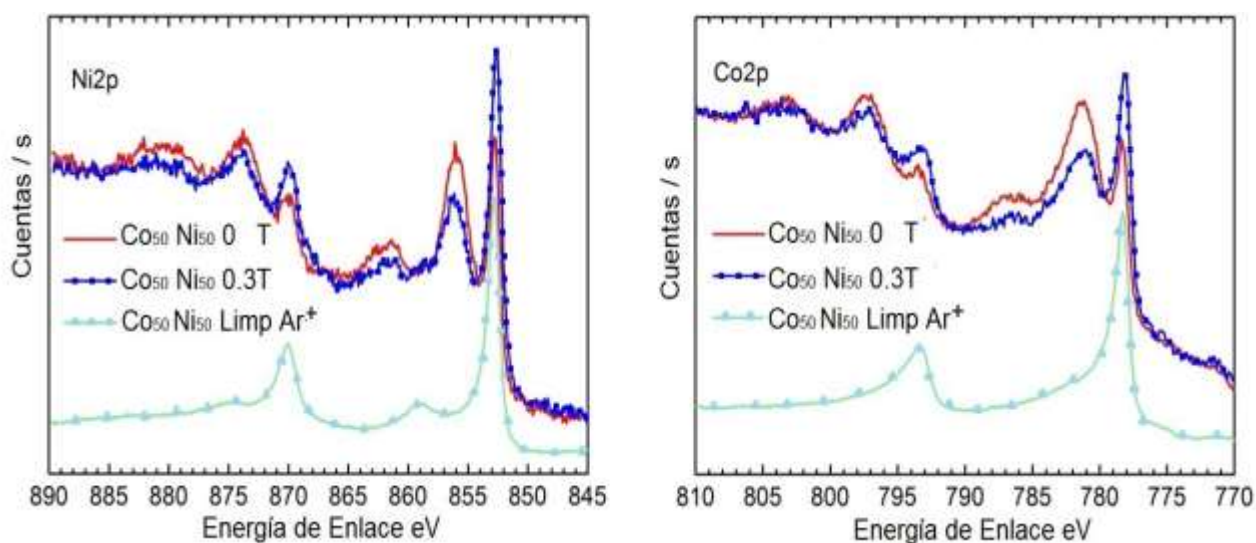


Figura 50. Espectro XPS monocromático Ni2p y Co2p de Co₅₀Ni₅₀ sintetizada a partir de la disolución D (—) y (—■—) antes de la limpieza con iones Ar⁺ y (—▲—) después de la limpieza.

Este resultado está totalmente de acuerdo con el comportamiento químico reportado y en su mayoría representativo para el crecimiento de los estados iniciales de los óxidos de Co [215].

El espectro de Ni2p consiste en un pico localizado a una energía de enlace de 856.0 eV y un satélite característico a una energía de enlace de 862.5 eV. Sin embargo, es posible visualizar a mayores aumentos en las posiciones descritas que el valor del movimiento químico observado, no corresponde con el espectro de referencia del NiO [217]. El estado de la línea, es una mezcla de una estructura electrónica compleja dando lugar al espectro Ni2p $^{3/2}$. El espectro revela una configuración de doble pico, además de una emisión de Ni metálico. La falta del pico principal y de la formación de un hombro, puede ser explicado de acuerdo a la formación del estado de oxidación de Ni²⁺ y el crecimiento de NiO ultradelgado en el rango nanométrico, como recientemente



ha sido reportado [216]. Por lo tanto, los resultados son consistentes con la contribución superficial de la capa de óxidos.

3.2.7 Curvas de Magnetización

En la Figura 51 se presentan las curvas de histéresis magnética de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ sintetizadas en ausencia de campo magnético, las medidas se realizaron a 5K (-268.15 °C) y 1 Tesla.

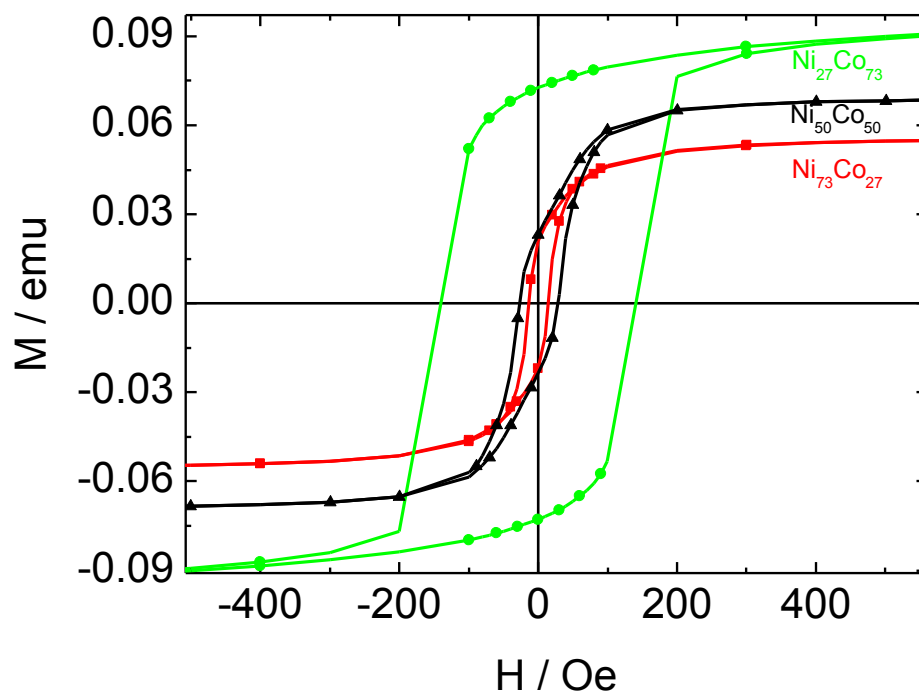


Figura 51. Curvas de histéresis, magnetización vs campo magnético aplicado para $\text{Co}_{27}\text{Ni}_{73}$ (---●---), $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ (---▲---) y $\text{Co}_{73}\text{Ni}_{27}$ (---■---), obtenidas en ausencia de campo magnético.

Se observan valores de magnetización de saturación de 0.05, 0.07 y 0.09 emu para $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, respectivamente. Los valores de coercitividad se incrementan con el contenido de Co en la muestra, comportamiento esperado, debido a que el Co es un material magnéticamente más duro que el Ni [14].

Por otro lado, se evaluaron las propiedades magnéticas de las películas de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ electrodepositadas bajo diferentes intensidades de campo magnético. En la Figura 52 se muestran las curvas de histéresis obtenidas para estos materiales, en donde se puede observar que todas las muestras presentan un comportamiento ferromagnético alcanzándose la magnetización de saturación a bajos campos y con un valor de coercitividad pequeño del orden de 20 Oe (oester).

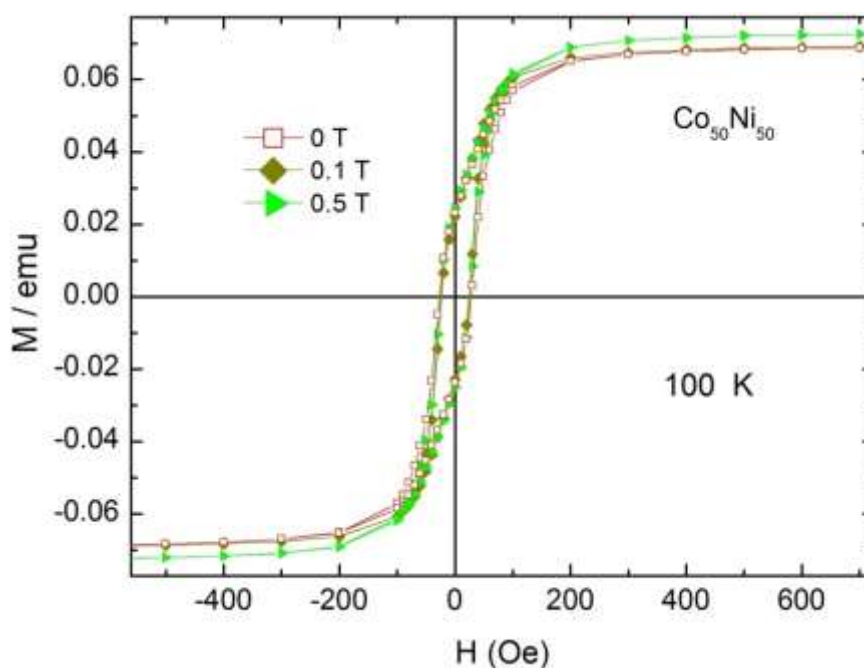


Figura 52. Curvas de histéresis, magnetización vs campo magnético aplicado para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ sintetizadas bajo diferentes intensidades de campo.

El campo coercitivo constante está de acuerdo con la rugosidad total de la película, ambas propiedades están correlacionadas [215] y ambas son constantes con el campo magnético aplicado durante el depósito de las películas. La magnetización de saturación está entre 0.071 y 0.075 emu para las tres muestras. Estas pequeñas diferencias pueden ser debidas a dos factores, el primero a una diferencia en el ordenamiento cristalino que influya en el orden magnético, y el segundo atribuible a una relación de átomos de cobalto y níquel ligeramente diferente entre las muestras electrosintetizadas. En cualquier caso esta diferencia debe ser menor del 6%, debido a las diferencias poco apreciables en los valores de magnetización de saturación.



3.2.8 Resistencia a la corrosión

Los efectos de la composición de la aleación $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtenida mediante electrodeposito en su comportamiento frente a la corrosión en medio ácido, neutro y alcalino ha sido estudiada mediante polarización lineal.

Curvas de polarización $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ en ausencia de campo magnético

Los estudios de polarización potenciodinámica se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos. Las medidas potenciodinámicas fueron realizadas mediante barridos de potencial desde el potencial a circuito abierto hasta ± 250 mV en la dirección anódica y catódica, respectivamente, a temperatura ambiente y a una velocidad de barrido, v , de 1 mVs^{-1} . Como electrolito se emplearon disoluciones de NaCl, H_2SO_4 y NaOH 0.5M.

Las curvas j - E obtenidas para las películas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$, en disoluciones de NaOH, NaCl y H_2SO_4 0.5M, para las tres composiciones electrodepositadas se muestran en la Figura 53. Se observa en todos los sistemas, que las ramas anódica y catódica no presentan una conducta típica de Tafel debido a procesos de pasivación y control difusional, respectivamente. Las curvas potenciodinámicas muestran en todos los medios, un desplazamiento del E_{corr} en dirección positiva con el incremento en el contenido de Ni. Este comportamiento es el esperado, ya que el Ni es un metal ligeramente más noble que el Co ($E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0.28 \text{ V}$ y $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0.23 \text{ V}$).

Las curvas de polarización en los tres medios electrolíticos presentan un comportamiento activo-pasivo, como ya se mencionó anteriormente, es debido a la formación de películas pasivas de óxidos y/o hidróxidos de níquel y cobalto, sección 3.1.6. Se observa que las j_{pas} en cada uno de los medios electrolíticos, son muy similares para las diferentes composiciones, por lo que se puede deducir que la conducta pasiva de los materiales no depende ni de la composición ni del tamaño de partícula de los mismos.

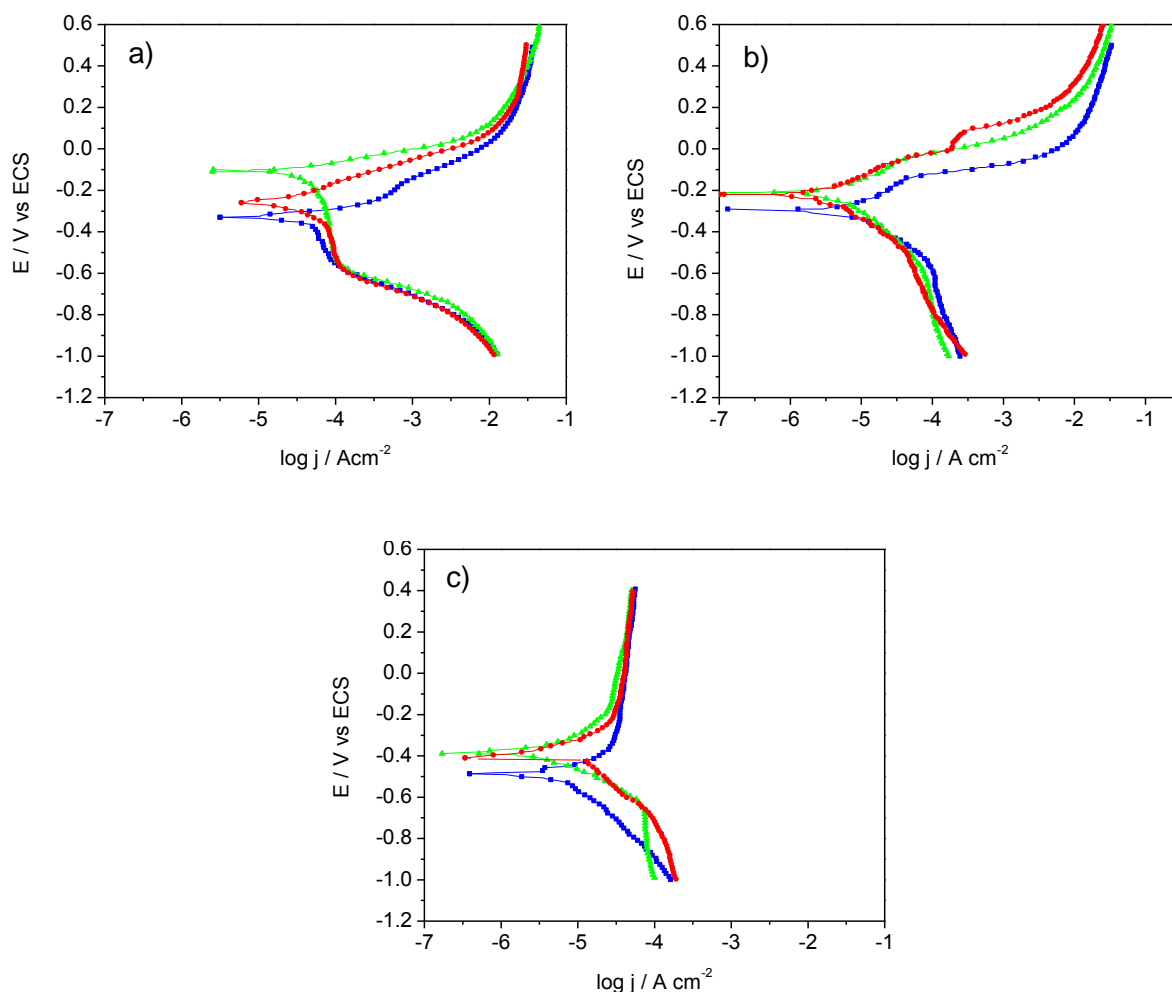


Figura 53. Curvas de polarización correspondientes ($\text{---}\blacktriangle\text{---}$) $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, ($\text{---}\bullet\text{---}$) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y ($\text{---}\blacksquare\text{---}$) $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, en 0.5 M de a) H_2SO_4 , b) NaCl y c) NaOH

Sin embargo, el medio si tiene un efecto en el valor de las j_{pas} , en medio alcalino las j_{pas} es del orden de $10^{-4} A\text{ cm}^2$, en tanto que en medio ácido y neutro su valor es del orden de $10^{-1} A\text{ cm}^2$. Es evidente que la película de productos de corrosión que se forma en medio alcalino es mucho más protectora que la que se forma en medio ácido y neutro.

La determinación de los diversos parámetros cinéticos del proceso de corrosión se llevó a cabo tomando en cuenta las mismas consideraciones descritas en el capítulo 3.1.6. En este caso en medio ácido se determinaron considerando solamente la rama anódica y en medios neutro y alcalino la rama catódica. Los valores de los parámetros así



determinados para todas los materiales, se muestran en la Tabla 15, en donde se puede observar que el E_{corr} presenta un desplazamiento en dirección positiva con el incremento en el contenido de Ni en los tres medios estudiados y muestra un comportamiento más activo (potencial más negativo) la serie Co_xNi_{x-100} en medio alcalino.

Tabla 17. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización en 0.5 M de NaOH, NaCl y H_2SO_4

| Co_xNi_{x-100} | E_{corr} /mV vs ECS | $j_{corr} \times 10^{-5}$ /A cm ⁻² | b_c /mV mA ⁻¹ | b_a /mV mA ⁻¹ |
|------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| NaCl | | | | |
| $Co_{70}Ni_{30}$ | -290 | 0.706 | 222 | --- |
| $Co_{50}Ni_{50}$ | -219 | 0.272 | 210 | --- |
| $Co_{30}Ni_{70}$ | -210 | 0.537 | 300 | --- |
| H_2SO_4 | | | | |
| $Co_{70}Ni_{30}$ | -330 | 5.623 | --- | 108 |
| $Co_{50}Ni_{50}$ | -261 | 1.188 | --- | 108 |
| $Co_{30}Ni_{70}$ | -110 | 1.276 | --- | 60 |
| NaOH | | | | |
| $Co_{70}Ni_{30}$ | -486 | 0.461 | 334 | --- |
| $Co_{50}Ni_{50}$ | -410 | 0.247 | 340 | --- |
| $Co_{30}Ni_{70}$ | -390 | 0.241 | 136 | --- |

Se ha observado, que los materiales con potenciales más activos tienden a formar casi instantáneamente una película pasiva de óxidos y/o hidróxidos de Ni y Co, lo que favorece la disminución de la velocidad de corrosión [183, 186]. Esta conducta difiere de la de los materiales obtenidos por molienda mecánica, ya que la composición que presenta menores j_{corr} , es la de $Co_{50}Ni_{50}$, por lo que se puede deducir que el método de síntesis de los materiales y la preparación del electrodo de trabajo, modifican la conducta electroquímica de los mismos.

El análisis de los datos de la tabla, muestra también que la j_{corr} en los tres medios se reduce cuando el contenido de Ni pasa de 30 a 50% en peso, mientras que, cuando el



contenido de Ni es del 70% en peso, la j_{corr} ya no cambia, a excepción del sistema $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ en NaCl que presenta un incremento de la j_{corr} . Posiblemente este incremento esté asociado a una mayor adsorción de iones cloruro, lo que disminuye la resistencia a la corrosión. Esta consideración se basa en las observaciones realizadas por Srivastava y col. [157] quienes mostraron que en aleaciones de Co-Ni depositadas sobre latón y expuestas a HCl presentaron una menor resistencia a la corrosión cuando se incrementó el contenido de Ni en las aleaciones. Otros estudios, tales como los de You [213] y Bakhit [128], quienes depositaron películas de Co-Ni sobre substratos de latón por cronoamperometría y Cu por cronopotenciometría, observaron también que el comportamiento de la resistencia a la corrosión en NaCl disminuye con el incremento en el contenido de Ni.

Se puede establecer que la resistencia a la corrosión de los materiales $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ sintetizados electroquímicamente, dependen de su composición, del medio electrolítico, y del método de síntesis, ya que el tamaño de partícula y la rugosidad de estos materiales no presentan efectos significativos.

3.2.9 Reacción redox modelo: efecto de transferencia de masa

Las películas de Co-Ni obtenidas en los diferentes baños fueron evaluadas mediante el estudio del efecto de la transferencia de masa. Las pruebas experimentales se realizaron en una disolución $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.1 M + Na_2CO_3 1M + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.001 M, a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de potencial de $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$. Se utilizó una celda rectangular (como ya se ha explicado en la sección 2.4.4) con los electrodos colocados en paralelo que permitía regular el flujo de alimentación del electrolito, el cual se varió entre una velocidad lineal de 2.10 a 9.47 cms^{-1} . En la Figura 54, se muestran las curvas j vs E obtenidas para: a) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y b) $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ con una velocidad de flujo entre 2.10 y 9.47 cms^{-1} .

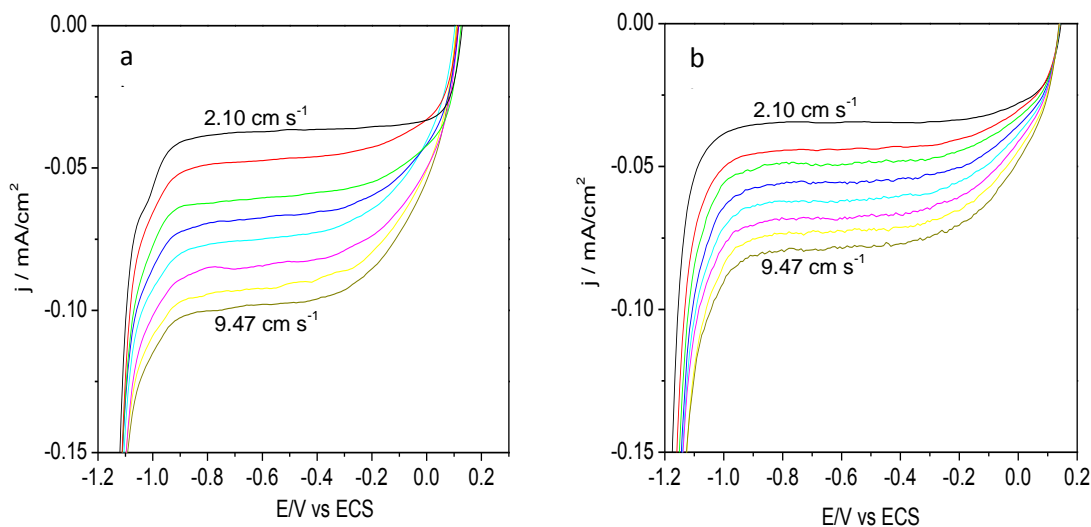


Figura 54. Curvas E - j para la reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en una disolución 0.001M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1\text{M}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.001\text{M}$ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sobre a) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y b) $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ a diferentes velocidades de flujo, y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

Al iniciar el barrido en dirección negativa, inmediatamente se observa la zona de control por transferencia de carga, seguido de una zona de control mixto, posteriormente se puede observar la zona de control por difusión, a potenciales más negativos, se observa un incremento en la corriente, asociado a la reacción de evolución de hidrógeno.

De manera general se puede observar que las curvas densidad de corriente-potencial, muestran un incremento en la densidad corriente con respecto al incremento en la velocidad de flujo. Los valores de las corrientes límite medidas a -0.80 mV vs ECS , a una velocidad de flujo de 5.8 cm s^{-1} , son de -0.07 y -0.05 A cm^{-2} para a y b, respectivamente, siendo mayor la corriente límite para un electrodo de Ni pulido a espejo a una velocidad de flujo similar (-0.34 mA cm^{-2} [74]), mientras que, las corrientes límites medidas a la máxima velocidad de flujo empleada (9.47 cm s^{-1}) son de -0.100 y -0.079 A cm^{-2} para a y b, respectivamente, siendo nuevamente mayor la corriente límite para el electrodo de Ni pulido a espejo (0.36 mA cm^{-2}). Este incremento en las corrientes, indica un aumento en la transferencia de masa, observándose un



incremento en la corriente límite del 42%, 58% y 5% para a, b y la placa de Ni pulido respectivamente, ambos incrementos de las corrientes límites, están asociados a la composición, ya que es sabido que el Ni es uno de los materiales con mayor transferencia de masa para esta reacción, incrementándose aún más, cuando el tamaño de partícula se encuentra en el rango nanométrico [74].

No obstante las velocidades de flujo empleadas en este estudio son demasiado pequeñas comparadas con las que se han empleado en la placa de Ni pulido [74], en donde se alcanzan velocidades de flujo cercanas a los 40 cm s^{-1} y corrientes límites del orden de -0.43 mA cm^{-2} para una placa de Ni y de -0.76 mA cm^{-2} para un níquel nanoestructurado.

En la región de control por difusión la velocidad de la reacción depende de la velocidad con la que la especie reactiva se transporta al electrodo y este valor viene caracterizado por el producto del coeficiente de transporte de masa, k_L , y el área activa del electrodo, A , mediante la ecuación 38:

$$k_L A = \frac{j_L}{nF\Delta c} \quad (38)$$

Donde j_L es la corriente límite, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96485 C) y Δc es la diferencia de concentraciones del ion ferricianuro entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo. En este caso, por simplificación se ha considerado el área geométrica superficial como área superficial activa del electrodo.

La Figura 55 muestra los valores de $k_L A$ vs la velocidad de flujo del electrolito para los dos electrodos, las curvas pueden ser descritas por la Ecuación 39, a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} , correspondiente a las condiciones de estado estacionario.

$$k_L A = \alpha v^b \quad (39)$$

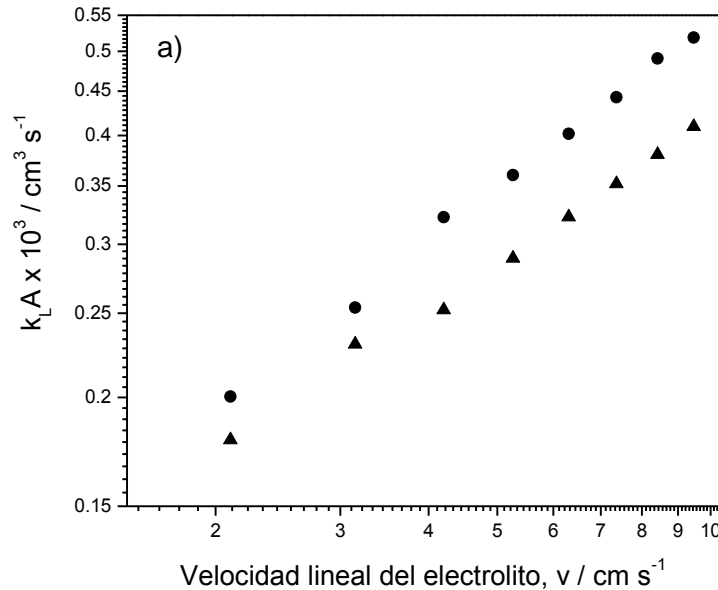


Figura 55. Gráfico de $\log k_L A$ vs \log velocidad del electrolito, para la reducción de 0.001 M de ion FeCN_6^{-3} , a) \bullet Co₅₀Ni₅₀ y \blacktriangle Co₇₀Ni₃₀, a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹.

Las expresiones obtenidas a partir de la Figura 55 fueron las siguientes:

$$k_L A = 1.0 \times 10^{-4} v^{0.63} \quad \text{para el electrodo de Co}_{50}\text{Ni}_{50} \quad (40)$$

$$k_L A = 1.0 \times 10^{-4} v^{0.54} \quad \text{para el electrodo de Co}_{70}\text{Ni}_{30} \quad (41)$$

$$k_L A = 7.0 \times 10^{-3} v^{0.71} \quad \text{para la placa de Ni [74]} \quad (42)$$

El valor de α no presenta variaciones entre Co₅₀Ni₅₀ y Co₇₀Ni₃₀, estos valores en cuanto a la transferencia de masa, están en concordancia con la pequeña variación en la rugosidad de estos sustratos de una composición a otra. Sin embargo, la placa de Ni, presenta un incremento de casi un orden de magnitud asociado a su mayor transferencia de masa debido a la naturaleza del material y a que empleo una mayor velocidad de flujo (38 cm s⁻¹). El valor de esta constante α en el trabajo de Recio y col. presenta valores de 7×10^{-3} y 8×10^{-2} para un electrodo de placa de Ni pulido a espejo y para un electrodo de Ni nanoestructurado respectivamente, observandose un incremento de 11 veces, con respecto a la placa de Ni pulida. Es decir que los



materiales nanoestructurados mejoran el transporte de masa, debido al incremento del área superficial [74]. De acuerdo a lo anterior, se puede deducir que las películas sintetizadas de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$ no presentan una buena transferencia de masa,

Los datos del coeficiente de transferencia de masa a diferentes velocidades fueron ajustados con las siguientes ecuaciones adimensionales:

$$Sh = \frac{k_L d_e}{D} \quad \text{Número de Sherwood} \quad (43)$$

$$Re = \frac{u d_e}{\nu} \quad \text{Número de Reynolds} \quad (44)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{Numero de Schmidt} \quad (45)$$

$$L_e = \frac{d_e}{L} \quad \text{Longitudes adimensionales} \quad (46)$$

Donde L_e , es la relación entre el diámetro equivalente, d_e [$d_e = 2BS/(B + S)$] y la longitud del electrodo L (cm), B y S son el ancho y la distancia entre los electrodos, D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión, ν ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) es la viscosidad cinemática del electrolito y u (cm s^{-1}) es la velocidad linear del electrolito. La relación entre estos cuatro grupos adimensionales a temperatura constante, pueden ser expresados como una correlación de la siguiente forma [218, 219]:

$$Sh = a Re^b Sc^d L_e^e \quad (47)$$

Donde a es la constante asociada a la geometría y dimensiones de la celda, b depende del régimen hidrodinámico, el cual es tomado como 0.33 a partir de la teoría hidrodinámica y e varía de acuerdo a la relación de aspecto del canal del electrolito.

La Tabla 18, muestra los datos empleados para la determinación de Sh y Re , empleando las ecuaciones 43 y 44, respectivamente.



Tabla 18. Dimensiones de la celda de flujo y características del electrolito

| | | |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Ancho del electrodo, B | 4 | cm |
| Espaciamiento entre electrodos, S | 0.74 | cm |
| Área geométrica del electrodo de trabajo | 30 | cm ² |
| Diametro equivalente del canal de flujo $d_e = 2BS/(B + S)$ | 1.25 | cm |
| Longitud del compartimiento, L | 9 | cm |
| Viscosidad cinematica del electrolito, ν | 9.56×10^{-3} | cm ² /s |
| Coeficiente de difusion Fe(CN) ₆ -3, D | 6.40×10^{-6} | cm ² /s |
| Densidad del electrolito | 1.09 | g/cm ⁻³ |
| Numero Schmidt, Sc | 1494 | |
| Longitudes dimensionales, $L_e = d_e/L$ | 0.14 | |
| Composición del electrolito | $K_3Fe(CN)_6$ | 1×10^{-3} M |
| | $K_4Fe(CN)_6$ | 1×10^{-2} M |
| | Na_2CO_3 | 1 M |
| Rango de la velocidad lineal del electrolito | 2.41-9.47 | cm/s |
| Temperatura | 298 | K |

En la Figura 56 se muestra el gráfico de log Sh vs log Re determinados a partir de las ecuaciones 43 y 44, para los electrodos Co₅₀Ni₅₀, Co₇₀Ni₃₀.

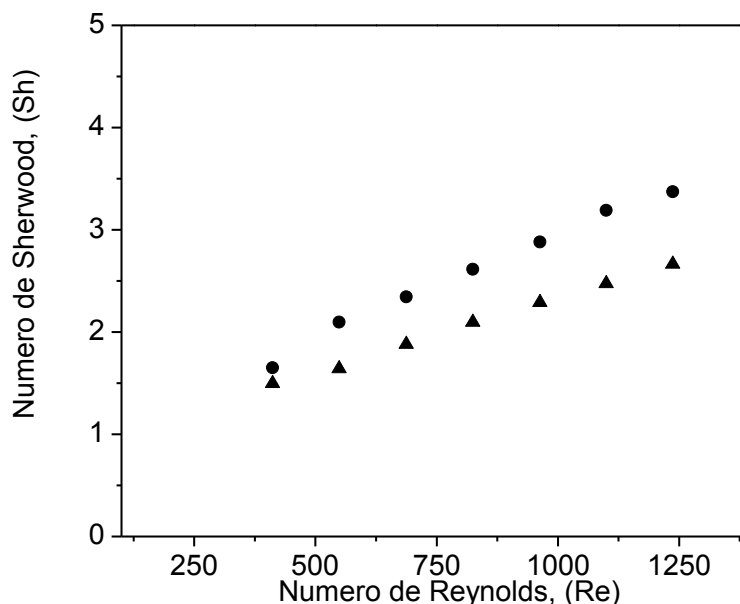


Figura 56. Gráfico de log Sh vs log Re, para ●Co₅₀Ni₅₀ y ▲Co₇₀Ni₃₀.

Los datos obtenidos a partir de las pendientes de la Figura 56, fueron substituidos en la Ecuación 47 para la determinación de a , los valores de a y b obtenidos para Co₅₀Ni₅₀, Co₇₀Ni₃₀ y placa de Ni, se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Constantes en la correlación adimensional $Sh=aRe^b Sc^{0.33} L_e^{0.33}$

| Material | a | b |
|-----------------------------------|------|------|
| Co ₅₀ Ni ₅₀ | 0.25 | 0.63 |
| Co ₇₀ Ni ₃₀ | 0.25 | 0.54 |
| Ni [74] | 0.25 | 0.71 |

Los valores obtenidos para “ a ”, son muy similares para ambos materiales es decir que no se observa ningún incremento significativo de las corrientes límites a bajos valores de Reynolds, deduciendo que para estos materiales Co_xNi_{100-x}, el incremento en el contenido de Ni de 27 a 50% en peso, no mejora la actividad de estos para la reacción de reducción de ferricianuro, como era de esperarse

Tomando en cuenta los resultados observados, se puede considerar que, los electrodepositos estudiados para esta reacción, muestran una menor transferencia de



masa para la reacción de reducción de ferricianuro, que la que muestra la placa de níquel pulida a espejo.

3.3 Síntesis Hidrotermal

Mediante el método de síntesis hidrotermal se produjo la reducción simultánea de los iones Ni^{2+} y Co^{2+} a partir de sus sales, en medio básico e hidracina. El cambio en los parámetros de síntesis, como concentración de las sales de níquel y cobalto, la temperatura de síntesis y el pH son determinantes para controlar el tamaño y forma de la aleación. Es por ello que se propuso sintetizar las partículas bimetálicas de Co-Ni, por este medio (llevando a cabo la síntesis a 180° durante 3 horas y a un $\text{pH}=14$) y estudiar su comportamiento frente a la corrosión así como su comportamiento como electrocatalizador de la reducción de oxígeno en medio ácido, básico y neutro.

3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido

La morfología de los materiales sintetizados fue analizada mediante microscopia electrónica de barrido. En la Figura 57 se muestran las micrografías obtenidas a 10,000x y 50,000x, para $\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.35}$, $\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}$ y $\text{Co}_{0.35}\text{Ni}_{0.15}$ (los subíndices especifican las concentraciones molares de cada elemento), las cuales corresponden en composiciones porcentuales de $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, respectivamente.

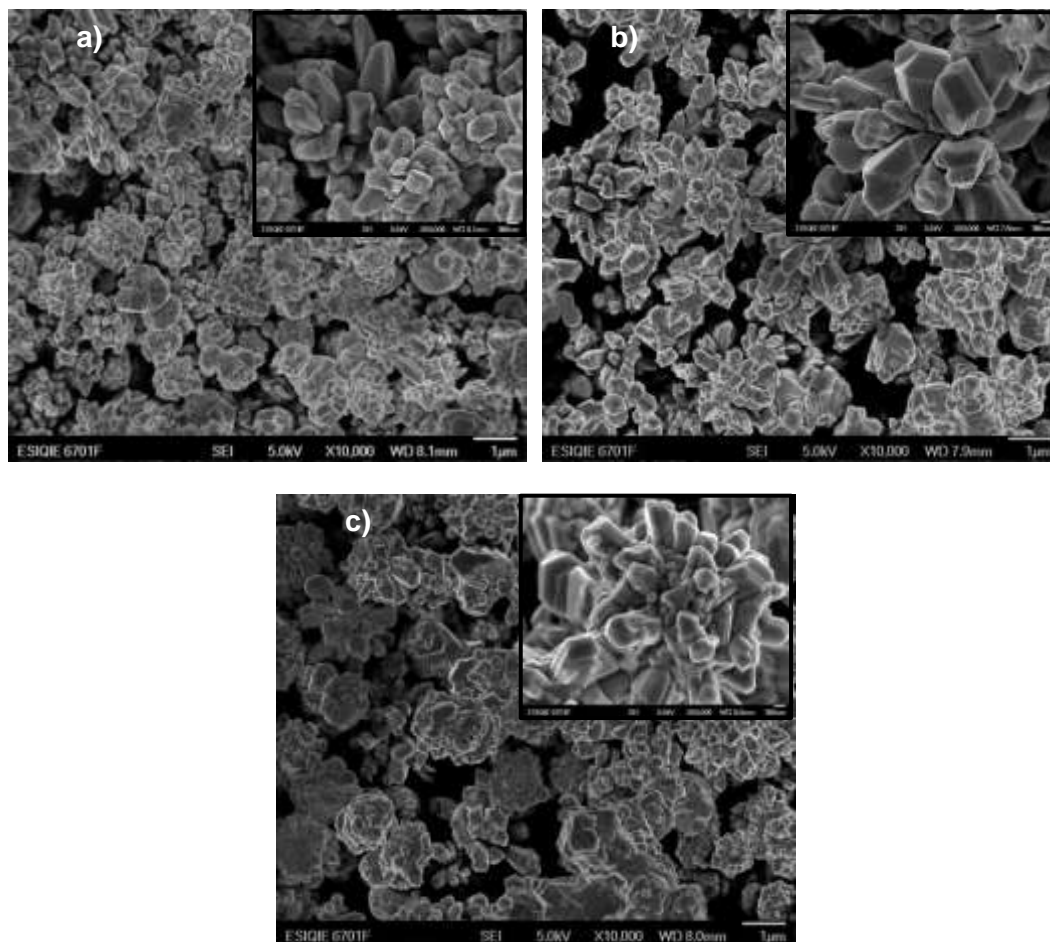


Figura 57. Micrografías SEM de los polvos obtenidos mediante síntesis hidrotermal a diferentes composiciones a) $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, b) $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ y c) $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$.

A 10,000x se pueden observar aglomerados de partículas de forma irregular, con un tamaño promedio de aglomerados de 1 a 1.5 μm , independientemente de la composición. En el recuadro superior derecho, se observan micrografías obtenidas a mayores aumentos (50,000) de las tres composiciones, en donde se aprecia que los aglomerados se asemejan a la forma de una flor. Estas partículas están formadas por prismas hexagonales con un diámetro aproximado de 80-100 nm para $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ y $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}$, de 100-200 nm para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$.

Este tipo de morfologías concuerdan con las que obtuvo Yasir y col [220], quienes sintetizaron aleaciones Ni-Co y establecieron el mecanismo de crecimiento de partículas con estructura de flor, cuyo esquema se muestra en la Figura 58.

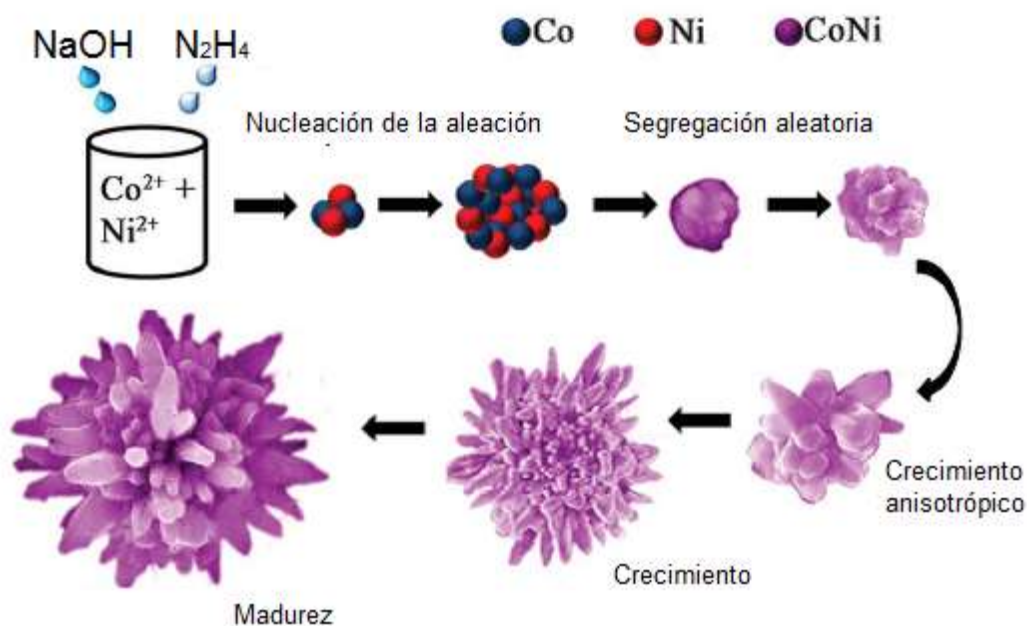


Figura 58. Esquema del mecanismo de crecimiento de nanoestructuras Co-Ni [220].

De acuerdo al esquema, inicialmente se forman aglomerados quasi-esféricos, estos aglomerados inician un crecimiento alargado, pasando de una morfología esférica a una en forma de flor, posteriormente se lleva a cabo un crecimiento anisotrópico a lo largo de la dirección de fácil magnetización (111).

La composición de los polvos obtenidos, fue evaluada mediante microanálisis cuantitativo (EDX), en la Tabla 20, se muestran las composiciones obtenidas.

Tabla 20. Resultados del microanálisis obtenido mediante EDX.

| Relación de composición en electrolito /M | EDX | |
|-------------------------------------------------|---------|---------|
| | Co | Ni |
| | /% peso | /% peso |
| Co _{0.15} Ni _{0.35} | 30 | 70 |
| Co _{0.05} Ni _{0.05} | 50 | 50 |
| Co _{0.35} Ni _{0.15} | 70 | 30 |



De acuerdo con los resultados de la Tabla 18, se puede observar que la relación en % peso observado mediante SEM-EDX, es muy cercana a la relación en composición establecida para la síntesis. De acuerdo a estos resultados se puede establecer que con este método de síntesis es posible controlar la composición final deseada, ya que durante el proceso de síntesis no se observaron variaciones significativas con respecto a la composición nominal. Por otro lado se obtienen diferentes morfologías a las observadas con el método de molienda mecánica y electrodeposición.

3.3.2 Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de la muestra sintetizada fue analizada mediante difracción de rayos X en un rango 2θ de 40 a 80°. Para analizar los datos de difracción en base a las posiciones de las reflexiones e intensidad de los mismos se utilizó la carta JCPDF de Co-Ni (fcc) 048490. En la Figura 56 se presenta el difractograma de rayos X obtenidos para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$.

La indexación de los datos muestra que el $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ presenta las reflexiones (111), (200) y (220) correspondientes a la estructura cristalina fcc, las mismas que se obtuvieron para los materiales sintetizados mediante molienda mecánica (sección 3.2.6), corroborando la presencia de fases metálicas de Co-Ni.

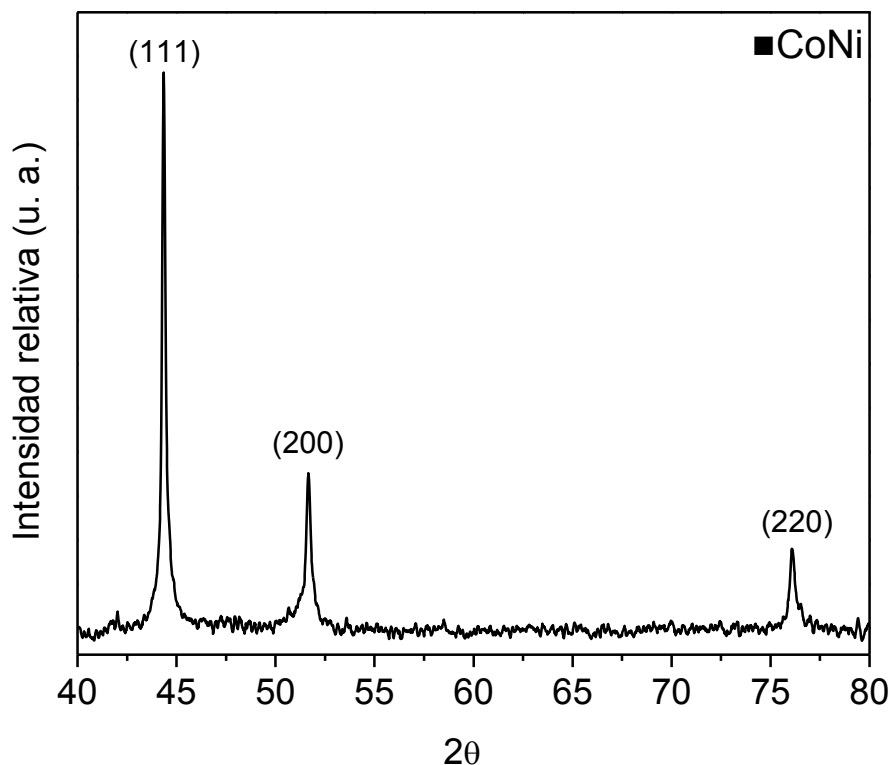


Figura 59. Difractograma de rayos X para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ obtenida por síntesis hidrotermal

El tamaño grano cristalino promedio fue de 14 nm, el cual fue determinado mediante la Ecuación 8. En la Tabla 21 se muestra una comparación del tamaño de grano cristalino obtenido mediante las diferentes técnicas, observándose, que el tamaño es muy similar cuando se obtienen por molienda mecánica y síntesis hidrotermal, y mayores cuando se obtienen por electrodeposición.

Sin embargo, mediante la técnica de síntesis hidrotermal, es posible obtener mayor pureza de las aleaciones, pero en menor cantidad, mientras que por molienda mecánica es posible obtener cantidades mayores, pero con cierto nivel de impurezas, aunque es un proceso de síntesis simple y económico.



Tabla 21. Parámetros de red y tamaño de grano cristalino para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ variando el método de síntesis.

| Método de síntesis | Grano promedio (nm) |
|----------------------|---------------------|
| Molienda mecánica | 10.5 |
| Electrodeposición | 41 |
| Síntesis hidrotermal | 14 |

3.3.3 Resistencia a la corrosión

El efecto del medio corrosivo en el comportamiento frente a la corrosión fue investigado en diversas disoluciones para el material $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, obtenido por depósito hidrotermal mediante polarización lineal.

Los estudios de polarización potenciodinámica se llevaron a cabo en las mismas condiciones descritas en la sección 3.1.6. Las curvas j - E obtenidas para el $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, en disoluciones de NaOH, H_2SO_4 y NaCl 0.5M, se muestran en la Figura 60.

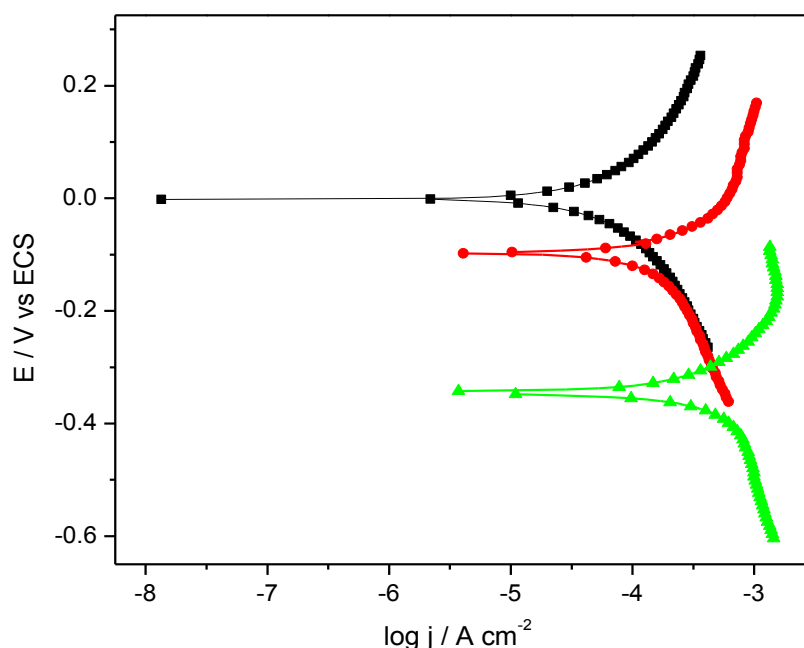


Figura 60. Curvas de polarización correspondientes de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en 0.5 M NaOH (—■—), H_2SO_4 (—▲—) y NaCl (—●—).



En donde se observa que en los medios ácido y neutro no presentan la conducta típica de Tafel, a excepción del medio básico, debido a los procesos de pasivación y control difusional presentes en ambas ramas anódica y catódica, respectivamente.

La determinación de los parámetros cinéticos se realizó tomando en cuenta las mismas consideraciones que en la sección 3.2.5 y los valores se muestran en la Tabla 22. Se puede observar que el E_{corr} , muestra una tendencia a desplazarse en dirección positiva conforme el pH de la disolución se incrementa, comportamiento similar fue observado para el Co sintetizado electroquímicamente por Mei y col [221] .

Tabla 22. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de Polarización de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en 0.5 M de NaOH, NaCl y H_2SO_4

| $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ | E_{corr} /mV vs ECS | $j_{corr} \times 10^5$ /A cm^{-2} | b_a /mV mA^{-1} | $-b_c$ /mV mA^{-1} |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| NaOH | 4 | 2.63 | 128 | 107 |
| NaCl | -112 | 9.31 | 120 | --- |
| H_2SO_4 | -334 | 17.25 | 110 | --- |

Con respecto a la j_{corr} esta tiende a incrementarse a medida que el pH del electrolito disminuye, observándose una mayor j_{corr} para la disolución ácida, lo cual está asociado a una mayor disolución del metal. Este comportamiento ha sido observado para los materiales sintetizados por molienda mecánica y por electrodeposito. Los procesos de oxidación que se llevan a cabo son los mismos que se describieron en la sección 3.1.6.

En la Tabla 23 se muestran de manera comparativa la j_{corr} y E_{corr} de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ evaluado en NaCl 0.5 M, con los distintos métodos de síntesis empleados. Se observa que tanto los E_{corr} como las j_{corr} , muestran valores del mismo orden para los materiales obtenidos por molienda mecánica y electrodeposito, siendo el E_{corr} más noble para el material obtenido por síntesis hidrotermal. Sin embargo, la j_{corr} , se incrementa un orden de magnitud en el material obtenido por síntesis hidrotermal. Considerando que el tamaño de la cristalita se encuentran dentro del mismo rango y que presentan la misma



estructura cristalina, fcc, que la de los materiales obtenidos por molienda y electrodeposición, esta mayor tendencia a corroerse se asocia a la morfología de prismas hexagonales que presentan estos materiales que los hace más susceptibles a la corrosión.

Tabla 23. Parámetros de resistencia a la corrosión para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en NaCl 0.5 M, obtenidos por molienda, electrodeposición y síntesis hidrotermal.

| <i>Síntesis</i> | E_{corr} /mV vs ECS | $j_{corr} \times 10^5$ /A cm ⁻² |
|-------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| Molienda | -271 | 0.219 |
| Electrodeposición | -219 | 0.272 |
| Hidrotermal | -112 | 9.310 |

3.3.4 Reacción de Reducción de Oxígeno

El estudio de la RRO, se llevó a cabo para los materiales obtenidos por síntesis hidrotermal, utilizando un electrodo de disco rotatorio (EDR), empleando la técnica de polarización lineal a diferentes velocidades de barrido. El proceso experimental para llevar a cabo este estudio fue descrito en la sección 2.4.4.

La curva característica j - E que se obtiene en condiciones de electrodo disco rotatorio tiene una forma sigmoideal como la que se muestra en la Figura 61, en donde se observa la dependencia de la densidad de corriente con el potencial, en función de la velocidad de rotación del electrodo, esta curva presenta tres regiones características asociadas al control cinético, mixto y difusional, respectivamente. La región de control cinético se caracteriza porque la corriente obtenida, es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, y depende únicamente de la transferencia de carga. La región de control mixto corresponde a la transición entre el control por transferencia de carga y el control por transporte de masa, y la región controlada por el transporte de masa se caracteriza por un valor constante de corriente, el cual se incrementa con el aumento en la velocidad de rotación [222].

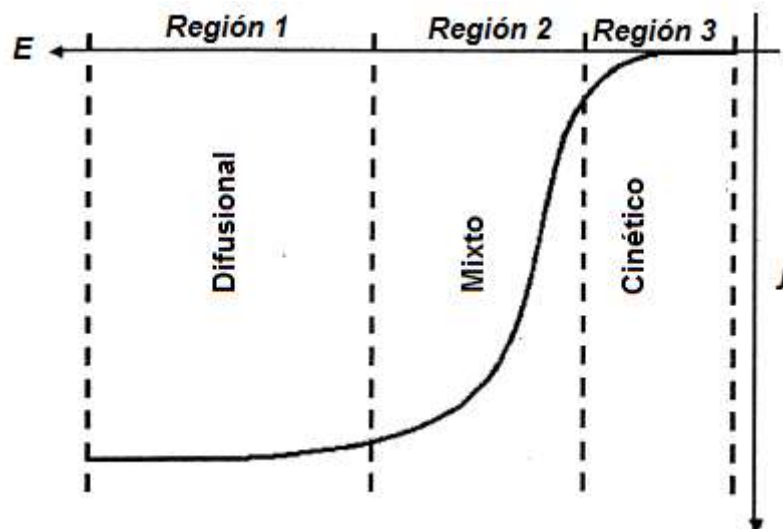


Figura 61. Curva de polarización característica en un EDR. Región 1, control por el transporte de masa. Región 2, control mixto. Región 3, control por transferencia de carga [222].

Los resultados experimentales fueron obtenidos con respecto al ECS, los cuales fueron convertidos con respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH) considerando el valor de pH del electrolito empleado, de acuerdo a la Ecuación (48)

$$E (V \text{ vs } ENH) = E (V \text{ vs } ECS) + 0.241 + 0.059 \times pH \text{ a } 25^{\circ}C \quad (48)$$

a) *Actividad electrocatalítica para RRO del $Co_{50}Ni_{50}$ en medio alcalino*

El comportamiento electrocatalítico del sistema $Co_{50}Ni_{50}$ en NaOH 0.5M, se muestra en la Figura 62. El barrido de potencial se inició a $E_i = 0.91$ V/ENH en dirección negativa hasta un $E_f = 0.26$ V/ENH. Se pueden observar, que de acuerdo a lo mostrado en la Figura 61, se presentan las tres zonas de control. La región de control cinético se ubica entre 0.7 y 0.63 V/ENH; la región de control mixto entre 0.63 y 0.39 V/ENH; y la zona de control difusional entre 0.39 y 0.26 V/ENH. La zona de control difusional está bien definida, con una densidad de corriente que varía entre 0.21 y 0.33 mA cm⁻² para velocidades de rotación de 400 y 2500 rpm, respectivamente.

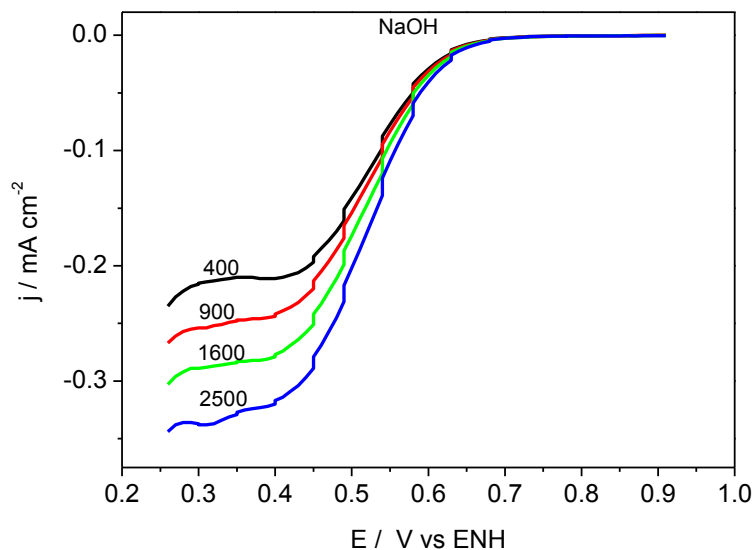


Figura 62. Curvas de polarización de la RRO sobre $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en NaOH 0.5 M $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ y $\omega = 400, 900, 1800$ y 2500 rpm .

La determinación de los parámetros cinéticos se llevó a cabo realizando las correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa. En los estudios de cinética electroquímica es importante determinar cuál es la etapa determinante de la velocidad de reacción, ya que ésta es la que controla la velocidad global de la reacción. La determinación de esta etapa, se llevó a cabo a partir de la construcción de los gráficos de Koutecky-Levich (j^{-1} vs $\omega^{-1/2}$) Ecuación 49, y de la determinación de las pendientes de las regiones lineales

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (49)$$

Donde j_k , es la densidad de corriente cinética que se produce por la transferencia de carga, ω es la velocidad de rotación del electrodo en rpm y B está definida por la Ecuación 50.



$$B = 0.2nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}$$

(50)

En donde, 0.2 es una constante que se utiliza cuando la velocidad de rotación ω está en rpm, n es el número de electrones involucrados en la RRO, F es la constante de Faraday (96485 C), C^* se refiere a la concentración de oxígeno disuelto, D es el coeficiente de difusión del oxígeno disuelto en el electrolito, y ν es la viscosidad cinemática del electrolito, los valores de cada constante se pueden observar en la Tabla 24.

Tabla 24. Coeficientes de difusión, concentración de oxígeno disuelto y viscosidad cinemática en medio alcalino.

| Electrolito | D / cm ² s ⁻¹ | C / mol cm ⁻³ | ν / cm ² s ⁻¹ |
|-------------|----------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|
| NaOH [223] | 1.90 x 10 ⁻⁵ | 1.20 x 10 ⁻⁶ | 1.00 x 10 ⁻² |

En la Figura 63, se muestran los gráficos de Koutecky-Levich para Co₅₀Ni₅₀ en medio alcalino, así como las líneas teóricas para la transferencia de 2 y 4 electrones obtenidas a partir de la Ecuación 49, y en la Tabla 25 se muestran los valores de los parámetros determinados. Se observa claramente que la pendiente experimental no se ajusta a ninguna de las pendientes teóricas, si no que presenta un valor muy elevado, no pudiéndose por lo tanto asociar a ninguna de las dos reacciones propuestas para la RRO en medio alcalino, dadas por las reacciones 51 y 52 que involucran la transferencia de 4 y 2 electrones, respectivamente. Esta desviación de las posibles dos rutas de reacción pudiera estar asociada a la presencia de otras reacciones de reducción. Debido a esto no es posible la determinación de los parámetros cinéticos.



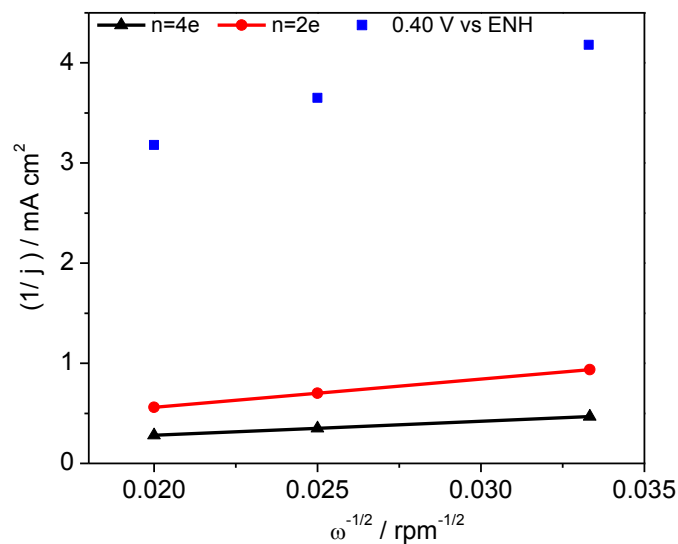


Figura 63. Diagrama de Koutecky-Levich obtenido de las curvas de polarización catódica de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio alcalino.

Tabla 25. Relación de pendientes teóricas y experimentales de la ecuación de Koutecky-Levich, y número de electrones transferidos en medio alcalino.

| E / V vs ENH | Pendiente | B | n |
|-----------------------------|-----------|------|------|
| Experimental (0.4 V/ENH) | 73 | 0.01 | 0.38 |
| Teórica 4 e | 7 | 0.14 | 4 |
| Teórica 2 e | 14 | 0.07 | 2 |

b) *Actividad electrocatalítica para RRO del $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio neutro*

En la Figura 64 se muestran las curvas de densidad de corriente vs potencial para la RRO obtenidas para el electrodo $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, en medio neutro, iniciando el barrido de potencial en $E_i = 0.31$ y $E_f = -0.58$ V/ENH. Es evidente que en este medio que la



corriente asociada al proceso de reducción es al menos un orden de magnitud mayor que la obtenida en medio alcalino, sin embargo no se observa la zona de control difusional debido a que la cinética del proceso es muy lenta bajo estas condiciones experimentales, por lo que no es posible el cálculo de los parámetros cinéticos y consecuentemente, se puede establecer que el material no es un buen electrocatalizador para la RRO.

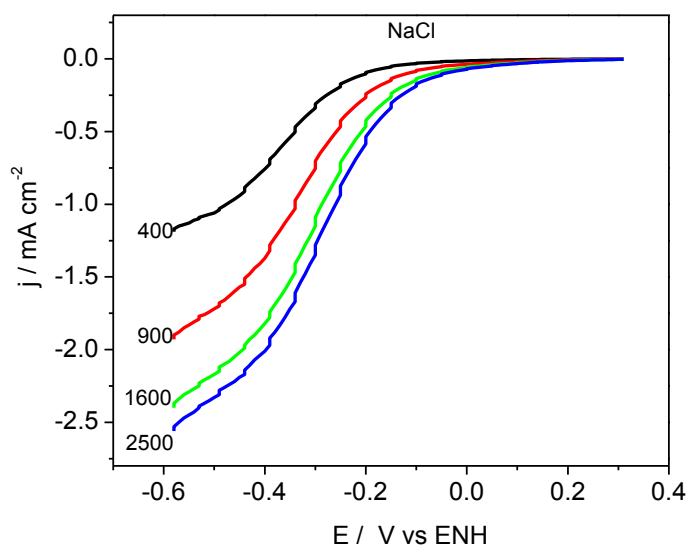


Figura 64. Curvas de polarización de la RRO sobre $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en NaCl 0.5 M $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

c) Actividad electrocatalítica para RRO del $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio ácido

El comportamiento electrocatalítico del sistema $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en H_2SO_4 0.5M, se muestra en la Figura 65.

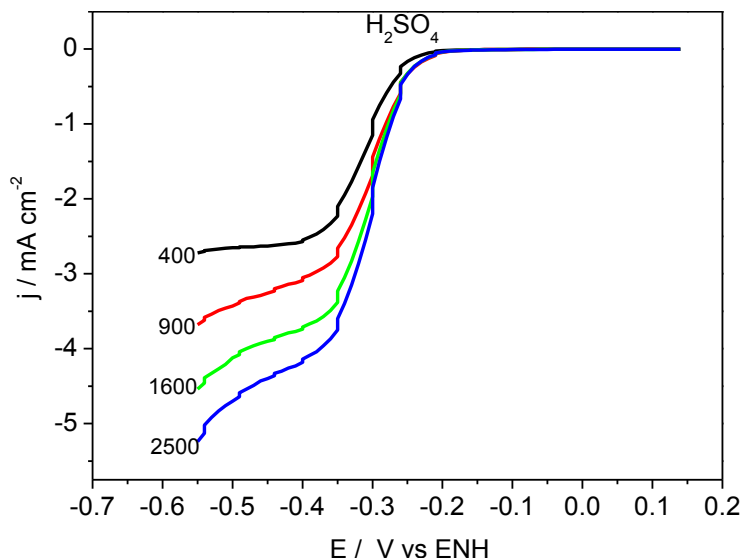


Figura 65. Curvas de polarización de la RRO sobre $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en H_2SO_4 0.5 M $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ y $\omega = 400, 900, 1800$ y 2500 rpm .

En este medio, el barrido de potencial se inició a $E_i = 0.14 \text{ V/ENH}$ en dirección negativa hasta un $E_f = -0.67 \text{ V/ENH}$. Se observa la zona de control cinético entre -0.12 y -0.25 V/ENH , la zona de control mixto entre -0.25 y -0.40 V/ENH , y la zona de control difusional de -0.40 a -0.55 V/ENH , aunque esta zona no está bien definida, ya que la corriente no se mantiene constante. Cabe resaltar que las densidades de corriente involucradas en este medio, son mucho mayores que las obtenidas en los medios alcalino y neutro, lo que sugiere una mayor actividad electrocatalítica en medio ácido. La determinación de las pendientes de Koutecky-Levich se llevó a cabo empleando las Ecuaciones 2 y 3, para las cuales se utilizaron las constantes mostradas en la Tabla 26.

Tabla 26. Coeficientes de difusión, concentración de oxígeno disuelto y viscosidad cinemática de cada electrolito empleado

| Electrolito | D / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ | C / mol cm^{-3} | ν / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| H_2SO_4 [224] | 1.4×10^{-5} | 1.1×10^{-6} | 1.07×10^{-2} |



Las pendientes teóricas de Koutecky – Levich para 2 y 4 electrones, en medio ácido, a partir de la Ecuación 2, se muestran en la Figura 66, y los puntos corresponden a los resultados experimentales.

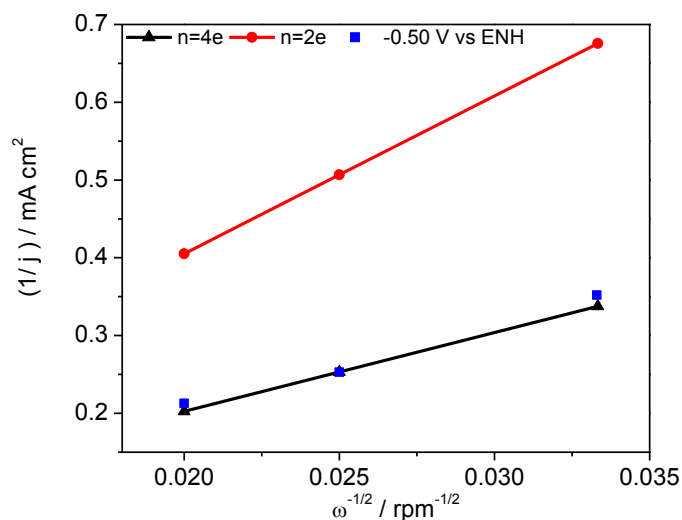


Figura 66. Diagrama de Koutecky-Levich obtenido de las curvas de polarización catódica de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio ácido.

Del análisis de estas gráficas se observa que la pendiente experimental presenta una pendiente similar a la pendiente teórica de transferencia de $4e^-$, lo cual sugiere que la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido se lleva a cabo por la ruta directa de acuerdo a la reacción 53.



En la Tabla 27 se muestran los valores de las pendientes de la ecuación Koutecky - Levich, así como los valores de la constante B y del número de electrones transferidos. El valor de n determinado implica que mayoritariamente la reacción se lleva a cabo por la ruta directa.

Tabla 27. Relación de pendientes teóricas y experimentales de la ecuación de Koutecky-Levich, y número de electrones transferidos en medio ácido.



| -E / V vs ENH | Pendiente | B | n |
|-----------------------------|------------------|----------|----------|
| Experimental (0.5 V/ENH) | 10.6 | 0.09 | 3.84 |
| Teórica 4 e | 10 | 0.09 | 4 |
| Teórica 2 e | 20 | 0.04 | 2 |

A partir de las gráficas de Koutecky-Levich y a las diferentes velocidades de rotación, se determinaron las corrientes límite (o cuasilímite) de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio ácido, las cuales se muestran en la Tabla 28. Donde se observa que el valor de la densidad de corriente límite j_L se incrementa con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo, tal como lo establece la ecuación de Koutecky-Levich [222].

Tabla 28. Corrientes cuasilímite de difusión de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ a diferentes velocidades de rotación y en diferentes electrolitos.

| ω | $-j_L$ / mA cm^{-2} |
|----------|---------------------------------|
| 900 | 5.07 |
| 1600 | 6.76 |
| 2500 | 8.45 |

El orden de reacción de los sistemas, puede ser calculado a partir del comportamiento lineal entre $\log j$ vs $\log (1-1/j_L)$, gráfica mostrada en la Figura 67, en donde se observa que la pendiente aproximadamente es de 1, lo que implica que la cinética de la RRO de este sistema es de primer orden en el rango de potencial estudiado.

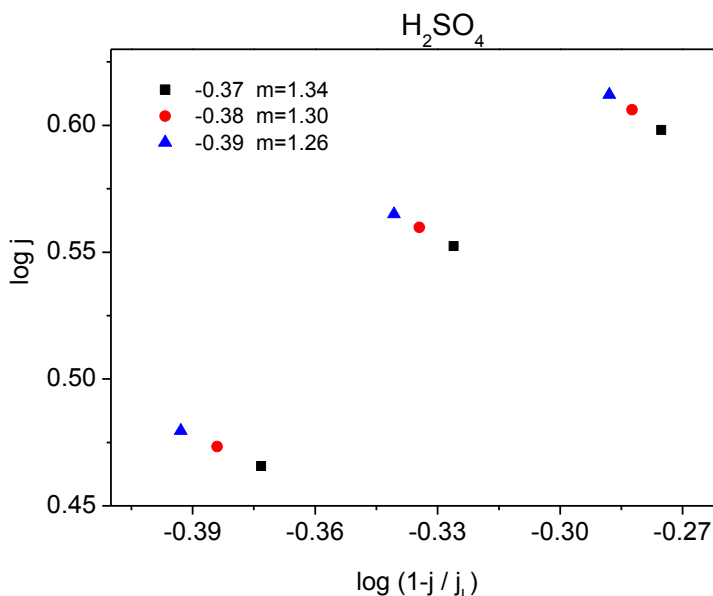


Figura 67. Orden de reacción del $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en medio ácido.

d) *Pendientes de Tafel y parámetros cinéticos*

La determinación de la actividad catalítica de un material desde el punto de vista electroquímico, está en función de diversos parámetros tales como:

- El potencial a circuito abierto, $E_{i=0}$, el cual debe tomar un valor muy cercano al potencial reversible termodinámico del electrodo de oxígeno, 1.229 V/ENH a 25 C.
- El valor de la pendiente de Tafel debe estar cercano -120 mV dec^{-1} , valor que corresponde a una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo [225].
- El coeficiente de transferencia de carga en los electrocatalizadores con buena actividad electrocatalítica es inversamente proporcional a la pendiente de Tafel y su valor debe estar próximo a 0.5.
- La densidad de corriente de intercambio debe tener un valor alto para que con un mínimo sobrepotencial, se pueda alcanzar la corriente farádica requerida [226]



- v. El valor del sobrepotencial, que es la diferencia entre el potencial teórico reversible del oxígeno para la reducción de oxígeno y el potencial a circuito abierto debe ser pequeño.

Para determinar los parámetros cinéticos: b_c , i_0 y α , se procedió a trazar la gráfica de pendiente de Tafel a partir de las curvas j - E , considerando la ecuación de Butler - Volmer, Ecuación 54, ecuación fundamental para describir la transferencia electrónica, ya que relaciona los principales parámetros cinéticos a partir de los cuales se pueden establecer los mecanismos de reacción y la velocidades de transferencia electrónica [222]

$$j = j_0 \left[e^{-\alpha F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) F \eta / RT} \right] \quad (54)$$

Donde j , es la densidad de corriente total; j_0 , es la densidad de corriente de intercambio; α , es el coeficiente de transferencia de carga; F , es la constante de Faraday; η , es el sobrepotencial ($E - E_{eq}$); R , es la constante universal de los gases y T , es la temperatura absoluta.

Mediante esta ecuación es posible calcular los siguientes parámetros cinéticos: pendientes de Tafel, $-b_c$; coeficiente de transferencia de carga α , y la densidad de corriente de intercambio en equilibrio, j_0 .

La Ecuación 54 expresada en forma logarítmica, Ecuación 55, permite determinar los parámetros cinéticos antes mencionados.

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log j_0 - \frac{2.3RT}{\alpha F} \log j \quad (55)$$

Empleando la Ecuación 56 se determinaron las corriente cinéticas utilizadas para construir la gráfica denominada de Pendientes de Tafel, $\log j$ vs E .

$$j_k = \frac{j j_L}{j_L - j} \quad (56)$$



Donde j es la corriente experimental e j_L , es la corriente limite.

En la Figura 68 se muestra la pendiente de Tafel, partir de la cual se obtuvieron los valores de los parámetros que se muestran en la Tabla 27.

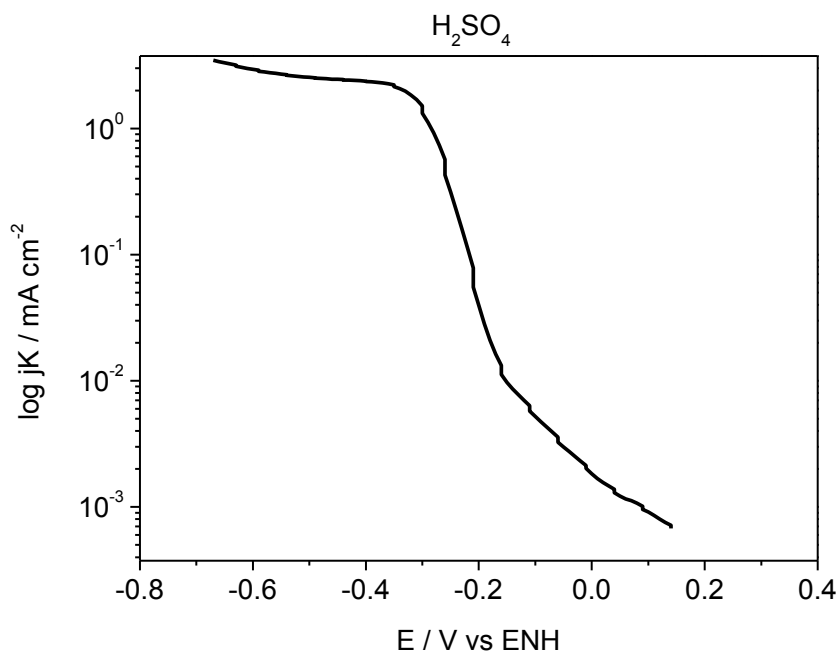


Figura 68. Grafica de $\log j_K$ vs. E para la RRO sobre $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en H_2SO_4 0.5 M

En la Tabla 29 se muestran los valores de los parámetros cinéticos determinados a partir de la pendiente de Tafel.

Tabla 29. Parámetros cinéticos, determinados a partir de datos experimentales a 25°C, para $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ en diferentes electrolitos.

| Medio | $-b_c$ /mV dec ⁻¹ | α | j_0 /mA cm ⁻² | E /V/ENH $j=0.1 \text{ mA cm}^{-2}$ | η /V |
|-------------------------|---------------------------------|----------|-------------------------------|---------------------------------------------|--------------|
| H_2SO_4 | 191 | 0.31 | 5.96×10^{-10} | -0.22 | 1.08 |



De lo anterior se puede establecer que el $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ obtenido mediante síntesis hidrotermal no es un buen electrocatalizador para la RRO en ninguno de los medios estudiados, ya que, la RRO en medio alcalino y de acuerdo a las gráficas de Koutecky – Levich, esta reacción se lleva a cabo mediante la transferencia de 0.38 electrones, por lo que para reducir el oxígeno se tendrían que llevar a cabo más de una reacción, este resultado está en desacuerdo con los resultados experimentales de García Contreras y col [155], en donde ellos refieren que la RRO se lleva a cabo de manera directa con una transferencia de 4 electrones en medio alcalino, encontrando incluso una mayor actividad electrocatalítica que para los materiales molidos que para el Pt. Mientras que en neutro no se pudieron determinar los parámetros cinéticos debido a la ausencia de corrientes difusionales. En medio ácido se determinaron que la RRO se lleva a cabo mediante la ruta directa, sin embargo los parámetros cinéticos determinados muestran un pobre desempeño para esta reacción.



CONCLUSIONES

Partículas y películas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ con estructura cristalina fcc fueron sintetizadas por molienda mecánica, electrodeposición y síntesis hidrotermal y se establece que:

- El tamaño de grano cristalino disminuye con el tiempo de molienda, por ejemplo para la aleación $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ el tamaño obtenido fue de 10.5, 9.9 y 8.3 nm para 5, 20 y 40 h de molienda respectivamente.
- La caracterización por XPS de las nanopartículas obtenidas por molienda mecánica, mostró un enriquecimiento de Co en la superficie de las muestras, lo cual incrementa la segregación de Ni con el tiempo de molienda, por el contrario la composición química de la región interna de las partículas, es similar a la composición nominal de acuerdo a los resultados de Fluorescencia de Rayos X.
- Los análisis de Espectroscopia de Absorción de Rayos X, para estas mismas nanopartículas mostraron, que no hay contenidos significativos de óxidos en el volumen total de la muestra, y que se crea un alto número de vacancias desde las primeras 5 h de molienda.
- La magnetización de saturación aumenta con respecto al incremento en la concentración de Co.
- Las películas de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ fueron obtenidas en presencia y ausencia de un campo magnético moderado. Bajos campos magnéticos produjeron cambios en la morfología y tamaño de cristalita. Variaciones en la composición originaron también ligeros cambios en el tamaño del grano cristalino.
- El análisis de XPS reveló que la composición superficial concuerda con la observada mediante EDS y similares a las composiciones nominales.
- La electrodeposición en presencia de campo magnético no afectó la rugosidad de las películas. Sin embargo, la rugosidad se afecta ligeramente por cambios en la composición de la aleación.
- Se observó un crecimiento preferencial en la dirección (200) en ausencia de campo magnético, mientras que en presencia de campo magnético, el crecimiento preferencial cambia a la dirección (111).



- La resistencia a la corrosión en diferentes medios estudiados (NaOH , NaCl y H_2SO_4) fue independiente del tamaño de partícula y de la morfología en los materiales sintetizados mediante molienda y electrodeposición, mientras que en los materiales sintetizados por vía hidrotermal presentan una menor resistencia a la corrosión, comportamiento asociado a la morfología en forma de prismas hexagonales observados en estos materiales.
- Los materiales sintetizados por electrodeposición y síntesis hidrotermal no mostraron un buen desempeño en el estudio del transporte de masa del Fe^{3+} ni como electrocatalizador en la Reacción de Reducción de Oxígeno.



CONCLUSIONS

$\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ particles and films with fcc crystalline structure were synthesized by mechanical milling, electrodeposition and hydrothermal synthesis and it is established that:

- The crystal size decreases with milling time; for example, for $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ the size values obtained were 10.5, 9.9 y 8.3 nm for 5, 20 and 40 h of milling time.
- XPS characterization of nanoparticles obtained by mechanical milling shows the Co-enrichment of the samples surface and the increase of Ni segregation with milling time. Conversely, the chemical composition of the inner region of the particle resembles values similar to those expected for a nominal stoichiometry in agreement to X ray fluorescence results.
- X Ray Absorption Spectroscopy for the same nanoparticles shows no oxide content in bulk and a high number of vacancies created in the first 5 h of milling.
- The magnetic saturation increase with the Co concentration.
- Films of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ obtained in the presence and the absence of moderate magnetic field not show changes in their morphology and crystalline size.
- XPS analysis shows that the composition surfaces of the films are in agreement with the results obtained by EDS and similar to the nominal composition.
- The film roughness is similar in presence and absence of magnetic field. This parameter changes slightly with the alloy composition.
- The film roughness in samples obtained in presence and absence of the magnetic field are similar.
- A preferential growth in the (200) direction is obtained when no magnetic field is applied. When magnetic field is applied during the electrodeposition a change in the preferential growth in (111) direction is observed.
- Corrosion resistance was independent of the particle size and morphology of the synthesized materials by milling and electrodeposition. However, the materials obtained by hydrothermal synthesis showed a lower corrosion resistance due to their morphology.



BIBLIOGRAFÍA

1. S. C. Tjong, H. Chen. "Nanocrystalline materials and coatings." *Mater. Sci. and Eng. R.* 45.1-2 (2004): 1-88.
2. L. Wang, Y. Lin, Z. Zeng Weimin, Q. Xue, L. Hu, J. Zhang. "Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density." *Electrochim. Acta* 52.13 (2007): 4342-4350.
3. A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas. *Catal. and Electrocatal. at Nanoparticle Surf.* New York: Marcel Dekker Inc., 2003.
4. G. Ozin, A. Arsenault. *Nanochemistry: a chemistry approach to nanomaterials.* New York: Springer, 2005.
5. Y. Champion, J. Bigot. "Characterization of nanocrystalline copper powders prepared by melting in a cryogenic liquid." *Mater. Sci. and Eng. A* 217-218 (1996): 58-63.
6. Y. Champion, J. Bigot "Synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders." *Nanostruct. Materials* 10.7 (1998): 1097-1110.
7. H.L. Lai, N.B. Wong, X.T. Zhou, H.Y. Peng, F.C. Au, N. Wang, I. Bello, C.S. Lee, S.T. Lee, X.F. Duan. "Straight β -SiC nanorods synthesized by using C-Si-SiO₂ ." *Appl. Phys. Lett.* 3.76 (2000): 294-296.
8. C. C., Koch. "Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities." *Nanostruct. Mater* 9.1-8 (1997): 13.
9. E.G. Baburaj, Kevin T. Hubert, F.H. (Sam) Froes. "Preparation of Ni powder by mechanochemical process." *J. Alloys Compd* 257.1-2 (1997): 146.
10. M. Yoshimura, K. Byrappa. "Hydrothermal processing of materials: past, present and future." *J Mater Sci* 43.7 (2008): 2085-2103.
11. D. Fatemeh, F. Zeinab, S. N. Masoud. "Nanoparticles Ni and NiO: Synthesis, characterization and magnetic properties." *Journal of Alloys and Compounds* 476.1-2 (2009): 797-801.
12. F.H. Froes, O.N. Senkov, E.G. Baburaj. "Synthesis of nanocrystalline materials — an overview." *Mater. Sci. Eng. A* 301.1 (2001): 44-53.
13. C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling." *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001): 1-184.
14. M. Alagiri, C. Muthamizhchelvan and S. Ponnusamy. "Structural and magnetic properties of iron, cobalt and nickel nanoparticles." *Synthetic Metals* 161 (211): 1776-1780



15. M. Y. Ghotbi, A. Jolagah, H.-A. Afrasiabi. "Nickel-cobalt alloy nanosheets obtained from reductive hydrothermal- treatment of nickel-cobalt hydroxide carbonate." *Mater. Res. Bull.* 47.3 (2012): 631-634.
16. M. J. Aus, C. Cheung, B. Szpunar, U. Erb, J. Szpunar. "Saturation magnetization of porosity-free nanocrystalline cobalt." *J. of Mat. Sci. Lett.* 17 (n.d.): 1949-1952.
17. G. D. Hibbard, K. T. Aust, G. Palumbo, U. Erb. "Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline cobalt." *Scripta Mater.* 44 (2001): 513-518.
18. G. Elvira, P. Salvador and V. Elisa. "Electrodeposition of Co-Ni and Co-Ni-Cu system in sulphate citrate medium." *Electrochim. Acta* 51 (2005): 146-153.
19. D. Ali, K. Ibrahim, K. Gülfeza. "Effect of C-felt supported Ni, Co and NiCo catalysts to produce hydrogen." *Int. J. Hydrogen Energ* 37 (2012): 9470-9476.
20. I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, C. Valero-Vidal, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. "Co-modification of Ni-based type Raney electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline." *J. Power Sour.* 240 (2013): 698-704.
21. S.H. Kim, K.T. Aust, U. Erb, F. González, G. Palumbo. "A comparison of the corrosion behaviour of polycrystalline and nanocrystalline cobalt." *Scripta Mater* 9 (2003): 1379-1384.
22. R. Rofagha, R. Ianger, A.M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo, A.K. Aust. "The corrosion behaviour of nanocrystalline nickel." *Scripta Metallurgica* 12 (1991): 2867-2872.
23. M. A. García-Contreras, S. M. Fernández-Valverde, J. R. Vargas-García. "Oxygen reduction reaction on cobalt-nickel alloys prepared by mechanical alloying." *J. of Alloys and Compounds* 434-435 (2007): 522-524.
24. J. P. Wilcox, "Characterization and Physical Properties Frontiers os Nanoscience." Vol. 3. 2012. 43-127.
25. W. Luther, "Nanomaterials." *Technology Guide.* 2009. 38-41.
26. G. Palumbo, S. J. Thorpe and K. T. Aust. "On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials." *Scripta Metall. Mater.* 24.7 (1990): 1347-1350.
27. Y. Zhou, U. Erb, K. T. Aust, G. Palumbo. "The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P." *Scripta Mater.* 48 (2003): 825-830.
28. H. A. Al-Turaif. "Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin." *Progress in Organic Coatings* 69.3 (2010): 241-246 .



29. H., Gleiter. "Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and Perspectives." *Nanostruct. Mater.* 1.1 (1992): 1-19.
30. V. S. Saji, J. Thomas. "Nanomaterials for corrosion control." *Current Sci. India* 92.1 (2007): 51-55.
31. Y. R. Jeng, P. C. Tsai, S. H. Chiang. "Effects of grain size and orientation on mechanical and tribological characterizations of nanocrystalline nickel films." *Wear* 303 (2013): 262–268.
32. W. F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingenieria de Materiales*. Madrid: Mc Graw Hill, 1998.
33. J. A. Esatman, M. Choudy, M. N. Ritner, C. J. Youngdahl, M. Dollar, J. R. Weertman, R. J. Dimelfi and L. J. Thompson. "In Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-Equilibrium Materials." B. Fultz, P. Nash, J. Morral, R. Shull E. Ma., 1997. 173.
34. C. Ma, S. C. Wang, R. J. K. Wood, J. Zekonyte, Q. Luo, F. C. Walsh. "Hardness of Porous Nanocrystalline Co-Ni Electrodeposits." *Met. Mater. Int.* 19.6 (2013): 1187-1192.
35. H. Avner, Sidney. *Introduction to Physical Metallurgy*. U. S. A: Mc Graw Hill, 1988.
36. D. G., Morris. "Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials." *Mat. Sci. Foundations* 2 (1998): 1.
37. C. Tromas, M. Verdier, M. Fivel, P. Aubert, S. Labdi, Z.-Q. Feng,. "Mechanical and Nanomechanical Properties." C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani. *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 229-265.
38. K. T. Ramesh, *Nanomaterials Mechanics and Mechanisms*. New York: Springer, 2009.
39. A. M. Hassain, S.T. Hong, K.Y. Park, Y.S. Na. "Microforming of superplastic 5083 aluminum alloy." *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22 (2012): s656-s660.
40. T. Rouxel, "Superplasticity." Lahmani, C. Bréchnignac P. Houdy M. *Nanomaterials and Nanochemistry*. Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 2007. 269-280.
41. G. F. Goya, V. Grazú, M.R.Ibarra. "Magnetic Nanoparticles for Cancer Therapy." *Current Nanosci.* 2008, 4, 4.1 (2008): 1-16.
42. F. Baletto, R. Ferrando. "Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects." *Reviews of Modern Physics* 77.1 (2005): 371-423 .
43. J.I Martín, J Nogués, Kai Liu, J.L Vicent, Ivan K Schuller. "Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 256.1-3 (n.d.): 449-501.



44. M. Mikhaylova, D.K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalakos, M. Muhammed. "Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: Dependence on surface modification." *Langmuir* 20.6 (2004): 2472–2477.
45. S. I. Woods, J. R. Kirtley, S. Sun, R. H. Koch. "Direct investigation of superparamagnetism in Co nanoparticle films." *Phys. Rev. Lett.* 87.13 (2001).
46. R. Singh. "Unexpected magnetism in nanomaterials." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 346 (2013): 58-73.
47. T. Shinjo. "Overview." Shinjo, T. *Nanomagnetism and Spintronics*. Elsevier B.V., 2009. 1-13.
48. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien. "Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires." *Science* 261.5126 (1993): 1316-1319.
49. N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, P. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales. "Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires." *App. Phys. Lett.* 75.21 (1999): 3363-3365.
50. L.G. Vivas, R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, M. Vazquez. "Coercivity of ordered arrays of magnetic Co nanowires with controlled variable lengths ." *App. Phys. Lett.*, 98 (2011), p. 98 (2011): 232507-1, 231507-3.
51. Y. Zhang, Z. Yang, B.-P. Zhu, W. Yu, S. Chen, Y.-F. Yang, F. Jin, J. Ou-Yang. "Change in the coercivity of CoFe₂O₄ nano-particles verified to result from a change in their domain structure." *Ceramics Int.* 40.2 (2014): 3439–3443.
52. P. Herrasti, C. Ponce de León and F.C. Walsh. "The corrosion behaviour of nanograined metals and alloys." *Revista de Metalurgia* 48.5 (2012): 377-394.
53. C. Song, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. Mc. Dermid, J. Li, P. Kozak. "PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120 °C." *Electrochim. Acta* 52.7 (2007): 2552-2561.
54. L. Yang, Y. Zhao, S. Chen, Q. Wu, X. Wang, Z. Hu. "A mini review on carbon-based metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction." *Chinese J. Catal.* 34 (2013): 1986–1991.
55. Yu, X., Ye, S. "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst." *J. Power Sourc.* 172.1 (2007): 145-154 .
56. V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas. "Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces." *Nat. Mater.* 6.3 (2007): 241-247.



57. P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C.F. Yu. "Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts." *Nat. Chem.* 2.6 (2010): 454-460.
58. B. Fang, B. N. Wanjala, J. Yin, R. Loukrakpam, J. Luo, X. Hu, J. Last, C.-J. Zhong. "Electrocatalytic performance of Pt-based trimetallic alloy nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells." *Int. J. Hydrogen Energ.* 37.5 (2012): 4627-4632.
59. B. Li, S. H. Chan. "PtFeNi tri-metallic alloy nanoparticles as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells with ultra-low Pt loading." *Int. J. Hydrogen Energ.* 38.8 (2013): 3338-3345.
60. A.L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J.A.R. Van Veen, E. Boellaard, A.M. Van der Kraan, S.C. Tang. "On active-site heterogeneity in pyrolyzed carbon-supported iron porphyrin catalysts for the electrochemical reduction of oxygen: an in situ mössbauer study." *J Phys Chem B* 106.50 (2002): 12993–13001.
61. M. Lefèvre, J.P. Dodelet, P. Bertrand. "Molecular oxygen reduction in PEM fuel cell conditions: ToF-SIMS analysis of Co-based electrocatalysts." *J Phys Chem B* 109.35 (2005): 16718–16724.
62. U.I. Koslowski, I. Abs-Wurmbach, S. Fiechter, P. Bogdanoff. "Nature of the catalytic centers of porphyrin-based electrocatalysts for the ORR: a correlation of kinetic current density with the site density of Fe-N₄ centers." *J Phys Chem C* 112.39 (2008): 15356–15366.
63. B. Łosiewicz, A. Budniok, E. Rówiński, E. Łągiewka, A. Lasia. "The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes." *Int. J. Hydrogen Energ.* 29.2 (2004): 145-157.
64. J. Kubisztal, A. Budniok, A. Lasia. "Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder." *Int. J. Hydrogen Energ.* 32.9 (2007): 1211-1218.
65. T. Nishimura, T. Morikawa, M. Yokoi, C. Iwakura, H. Inoue. "Preparation of novel Pt-based nanoparticles by double potential step electrolysis and their electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction." *Electrochim. Acta* 54.2 (2008): 499-505.
66. Q.-Z. Jiang, X. Wu, M. Shen, Z.F. Ma, X.Y. Zhu. "Low-Pt content carbon-supported Pt–Ni–TiO₂ nanotube electrocatalyst for direct methanol fuel cells." *Catal Lett* 124.3-4 (2008): 434–438.
67. G.-P. Jin, X. Peng, Y.-F. Ding, W.-Q. Liu, J.M. Ye. "Electrodeposition of platinum–nickel alloy nanocomposites on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes for carbon monoxide redox." *J Solid State Electrochem* 13 (2009): 967–973.
68. Y. Li, X.L. Zhang, R. Qiu, R. Qiao, Y.S. Kang. "Chemical synthesis and silica encapsulation of NiPt nanoparticles." *J Phys Chem Lett C* 111 (2007): 10747–10750.



69. A. Damian, S. Omanovic. "Ni and Ni–Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix." *J. Power Sour.* 158.1 (2006): 464–476.
70. S.H. Ahn, S.J. Hwang, S.J. Yoo, I. Choi, H.J. Kim, J.H. Jang, S. W.Nam, T.-H. Lim, T. Lim, S.-K. Kim, J. J. Kim. "Electrodeposited Ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis." *J. Mat. Chem.* 22.1 (2012): 15153–15159.
71. R. Abdel-Karim, J. Halim, S. El-Raghy, M. Nabil, A. Waheed. "Surface morphology and electrochemical characterization of electrodeposited Ni–Mo nanocomposites as cathodes for hydrogen evolution." *Journal of Alloys and Compounds* 530 (2012): 85-90.
72. J. R. Selman, W. Tobias. "Mass transfer measurements by the limiting-current technique." *Adv. Chem. Eng.* 10 (1978): 211-318.
73. T. R. Ralph, M. L. Hitchman, J. P. Millington, F. C. Walsh. "Mass transport in an electrochemical laboratory filterpress reactor and its enhancement by turbulence promoters." *Electrochim. Acta* 41.4 (1995): 591-603.
74. F.J. Recio, P. Herrasti, L. Vazquez, C. Ponce de León, F.C. Walsh. "Mass transfer to a nanostructured nickel electrodeposit of high surface area in a rectangular flow channel." *Electrochim. Acta* 90 (2013): 507-513.
75. C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond, D. Robinson. "Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser." *J. of App. Electrochem.* 23 (1993): 38-43.
76. H. Ma, S. Hao, M. Wang, G. Yang, F. Wang. "Convective mass transfer from a horizontal rotating large-diameter cylinder." *Int. J. Heat Mass Transfer* 55.4 (2012): 1419–1422.
77. H. Ma, D. Du, J. Sun, Y. Zhang, N. Deng. "Convective mass transfer from a horizontal rotating cylinder in a slot air jet flow." *Int. J. Heat Mass Transfer* 54.1-3 (2011): 186–193.
78. M. Eisenberg, C. W. Tobias, C. R. Wilke. "Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes." *J. Electrochem. Soc.* 101.6 (1954): 306–320.
79. M.S.M. Abdel-Aziz, A.H. El-Shazly, H.A. Farag, G.H. Sedahmed. "Mass transfer behavior of rotating square cylinder electrochemical reactor in relation to wastewater treatment." *Energy Convers. Manage.* 52.8-9 (2011): 2870–2875.
80. C. Shen, A. Afacan, J. Luo, S. J. Klimas. "Mass transfer of dissolved oxygen using rotating cylinder electrode under bulk boiling conditions." *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 70 (2014): 162-168.
81. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov. "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation." *Prog. Mater. Sci.* 45.2 (2000): 103-190.



82. J.M. Guilemany, S. Dosta, J. Nin, J.R. Miguel. "Study of the Properties of WC-Co Nanostructured Coatings Sprayed by High-Velocity Oxyfuel." *J. Thermal Spray Techn.* 14.4 (2005): 405-413.
83. R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein, P. Marquardt. "Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder." *Physics Letters A* 102.8 (1984): 365-369
84. T.F. Marinca, B.V. Neamtu, F. Popa, V.F. Tarta, P. Pascuta, A.F. Takacs, I. Chicinas. "Synthesis and characterization of the NiFe₂O₄/Ni₃Fe nanocomposite powder and compacts obtained by mechanical milling and spark plasma sintering." *App. Sur. Sci.* 285P (2013): 2-9.
85. C. C., Koch. "The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review." *Nanostructured Mater.* 2.2 (1993): 109-129.
86. C. M. Yarilyn, P. P. Cesar, N. C. Oswald. "Effect of high-energy ball milling time on structural and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders." *J. Mag. Mater.* 341 (2013): 17-24.
87. H. Chang, C.J. Altstetter and R.S. Averback. "Characteristics of nanophase TiAl produced by inert gas condensation." *J. Mater. Res.* 7.11 (1992): 2962-2970.
88. L., Pawlowski. "Finely grained nanometric and submicrometric coatings by thermal spraying: A review." *Surf. & Coat. Tech.* 202 (2008): 4318-4328.
89. W. Heberton, M. Pedro, F. Adriano, R. Sérgio, D. Jairton. "Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends." *Coordination Chem. Reviews* 257 (2013): 2468-2483.
90. J. H. David Emslie, C. Preeti, S. P. Jeffrey. "Metal ALD and pulsed CVD: Fundamental reactions and links with solution chemistry." 257 (2013): 3282-3296.
91. R. A. Roy, Rustum Roy. "Diphasic xerogels: I. Ceramic-metal composites." *Mater. Res. Bull.* 9.2 (1984): 169-177.
92. S. Ibrahim, H.Shokrollahi. "Structural, Magnetic and Mossbauer evaluation of Mn substituted Co-Zn ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation." *J. Mag. Mater.* 334 (2012): 36-40
93. R. Renata, S. Tsiala. "Innovative materials based on sol-gel technology." *Optical Mater.* 28 (2006): 64-70.
94. A. E. Berkowitz, J. L. Walter. "Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders." *J. Mater. Res.* 2.2 (1987): 277-288.
95. K. Sairama, J.K. Sonber, T.S.R.Ch. Murthy, C. Subramanian, R.K. Fotedar, P. Nanekar, R.C. Hubli. "Influence of spark plasma sintering parameters on densification and



- mechanical properties of boron carbide.” *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (2013): 1-8.
96. C. H. Chou, J. Phillips. “Plasma production of metallic nanoparticles.” *J. Mater. Res.* 7.8 (1992): 2107-2113.
 97. A., André. “Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro and nanoparticles: a review.” *Surf. Coat. Tech.* 120-121 (1999): 319-330.
 98. W. L. Suchanek, R. E. Riman. “Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders.” *Adv.Sci.and Tech.* 45 (2006): 184-193.
 99. F. Wang, X.F.Qin, Y.F.Meng, Z.L.Guo, L.X.Yang, Y.F.Ming. “Hydrothermalsynthesisandcharacterization of Fe₂O₃ nanoparticles.” *Mater. Sci. in Semiconductor Process.* 16 (2013): 802-806.
 100. G. W. Kriechbaum, P. Kleinschmit. “Superfine oxide powders— flame hydrolysis and hydrothermal synthesis.” *Adv. Mater.* 1.10 (1989): 330-337.
 101. W. Widiyastuti, B. Ratna, I. Ferry, O. Kikuo. “Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions.” *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010): 1846-1854.
 102. I. Gurrappa, L. Binder. “Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization – a review.” *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9.4 (2008): 1089-1099.
 103. J. Huiqing, L. Maoguo, W. Yinling, G. Feng. “Electrodeposition of graphene-supported PdPt nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity.” *Electrochem. Communications* 24 (2012): 17-20.
 104. R. Czajka, T. Hihara, A. Kasuya, X. Liu, K. Sumiyama, R. Nishitani, S. Szuba. “STM and STS investigations of transition metals’ clusters (Cr, CoCr, Ni) produced by the plasma gas condensation source.” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 202.2-3 (2002): 195-206.
 105. A. Djekoun, N. Boudinar, A. Chebli, A. Otmani, M. Benabdeslem, B. Bouzabata, J.M. Greneche. “Characterization of Fe and Fe₅₀Ni₅₀ ultrafine nanoparticles synthesized by inert gas-condensation method.” *Physica B: Condensed Matter* 404.20 (2009): 3824-3829.
 106. M. Terada, M. Itoh, J. R. Liu, K.-i. Machida. “Electromagnetic wave absorption properties of Fe₃C/carbon nanocomposites prepared by a CVD method.” *J. Mag. Mag. Mater.* 321.9 (2009): 1209-1213.
 107. I. Endler, M. Höhn, J. Schmidt, S. Scholz, M. Herrmann, M. Knaut. “Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coatings obtained by Chemical Vapor Deposition.” *Sur. Coat. Tech.* 215.25 (2013): 133-140.



108. M. J. Aus, B. Szpunar, A. M. El-Sherik, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust. "Magnetic properties of bulk nanocrystalline nickel." *Nanostructured Mater.* 27 (1992): 1637.
109. M. Srivastava, A. K. Ojha, S. Chaubey, P. K. Sharma, A. C. Pandey. "Glycolic acid assisted one-step synthesis of Cu–Ni–Fe metal oxide nanocomposites by sol–gel-combustion method: Structural, spectroscopic and magnetic studies." *Mater. Chem. Physics* 120.2-3 (2010): 493-500.
110. M. Mozaffari, J. Amighian, E. Darsheshdar. "Magnetic and structural studies of nickel-substituted cobalt ferrite nanoparticles, synthesized by the sol–gel method." *J. Mag. Mag. Mater.* 350 (2014): 19-22.
111. K. M. Batoo, M.-S. Abd El-sadek. "Electrical and magnetic transport properties of Ni–Cu–Mg ferrite nanoparticles prepared by sol–gel method." *J. Alloys and Compounds* 566 (2013): 112-119.
112. Y. Chen, C. P. Li, H. Chen, Y. J. Chen. "One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process." *Sci Technol Adv Mat* 7 (2006): 839–846.
113. Y. Li, Y. Wang, Q. Lv, A. Qin, X. Liu. "Synthesis of uniform plate-like boron nitride nanoparticles from boron oxide by ball milling and annealing process." *Mater. Lett.* 108 (2013): 96-102.
114. V. Velasco, A. Martinez, J. Recio, A. Hernando, P. Crespo. "Synthesis and characterization of FePt nanoparticles by high energy ball milling with and without surfactant." *Journal of Alloys and Compounds* 536.1 (2012): S13-S16.
115. Á. Révész, M. Gajdics, T. Spassov. "Microstructural evolution of ball-milled Mg–Ni powder during hydrogen sorption." *Int. J. Hydrogen Energ.* 38.20 (2013): 8342-8349.
116. S.Saeed, H. Mohammad, A. Mahsa. "Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanopowder. Part I: Effect of crystallization time." *Particuology* 10 (2012): 729-736.
117. C. Z. Yong, Y. Long, Z. Geshan, D. Dionysios, L. Jing, D. Xihua. "One-step hydrothermal synthesis of high-performance visible-light-driven SnS₂/SnO₂ nanoheterojunction photocatalyst for the reduction of aqueous Cr(VI)." *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014): 730-738.
118. Z. Zhang, C. Guangming, K. Xu. "One-pot green hydrothermal synthesis of stearate-intercalated MgAl layered double hydroxides." *Applied Clay Science* 72 (2013): 206-210.
119. J. M. Jang, J. Y. Kim, W. G. Jung using a simple hydrothermal process. "Synthesis of ZnO nanorods on GaN epitaxial layer and Si (100) substrate." *Thin Solid Films* 516 (2008): 8524-8529.



120. X. M. Liua, S. Y. Fu. "High-yield synthesis of dendritic Ni nanostructures by hydrothermal reduction." *Journal of Crystal Growth* 306 (2007): 428-432.
121. Y. Boonyawan, T. Dusadee, P. Pattarapan. "Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation." *Fuel* 91 91 (2012): 246-252.
122. X. D. Zhanga, Z. S. Wub, J. Zang, D. Lia, Z. D. Zhang. "Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline Zn–Mn spinel." *Journal of Phys. Chem. Solids* 68 (2007): 1583-1590.
123. P. Díaz-Arista, Z.I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas, G. Trejo. "Electrodeposition and characterization of Zn-Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive." *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009): 1167-1175 .
124. Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol, W.J. Hamer, H.A. Terryn, J.H.W. DeWit. "Cathodic inhibition and anomalous electrodeposition of Zn-Co alloys." *Electrochim. Acta* 52 (2007): 5444-5452.
125. E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swiatek, C. Lupi. "Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths." *Surf. Coat. Technol.* 151–152 (2002): 444-448 .
126. B.S. Li, A. Lin, X. Wu, Y.M. Zhang, F.X. Gan. "Electrodeposition and characterization of Fe-Cr-P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte ." *J. Alloys Compd.* 453 (2008): 93-101 .
127. L. Tian, J. Xu, C. Qiang. "The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni–Co films." *App. Sur. Sci.* 257 (2011): 4689–4694.
128. B. Bakhit, A. Akbari. "Nanocrystalline Ni–Co alloy coatings: electrodeposition using horizontal electrodes and corrosion resistance." *J. Coat. Technol. Res* 10.2 (2013): 285–295.
129. J. Dille, J. Charlier, R. B. Winand. "Effects of heat treatments on the ductility of cobalt electrodeposits." *J. Mater. Sci.* 33.11 (1998): 2771-2779.
130. T. Nishizawa, K. Ishida. "Ni-Co Phase Diagram." *ASM Handbook Online*. 1991.
131. M. J. Hu, Y. Lu, S. Zhang, S. R. Guo, B. Lin, M. Zhang, S.H. Yu. "High yield synthesis of bracelet-like hydrophilic Ni-Co magnetic alloy flux-closure nanorings." *J. Am. Chem. Soc.* 130.35 (2008): 11606–11607.
132. M. J. Hu, Y. Lu, S. Zhang, S. R. Guo, B. Lin, M. Zheng, S. h. Yu. "Magnetic Field-Induced Solvothermal Synthesis of One-Dimensional Assemblies of Ni Co Alloy Microstructures." *Nano Res* 1.4 (2008): 303 313.



133. D.H. Qin, C.W.Wang, Q.Y. Sun, H.L. Li. "The effects of annealing on the structure and magnetic properties of CoNi patterned nanowire arrays." *Appl. Phys. A* 74.6 (2002): 761–765.
134. D. Ung, G. Viau, C. Ricolleau, F. Warmont, P. Gredin. "CoNi nanowires synthesized by heterogeneous nucleation in liquid polyol." *Adv. Mater.* 17.3 (2005): 338–344.Chem.
135. D. Ung, Y. Soumare, N. Chakroune, G. Viau, M.-J. Vaulay, V. Richard, and F. Fiévet. "Growth of Magnetic Nanowires and Nanodumbbells in Liquid Polyol." *Chem. Mater.* 19.8 (2007): 2084–2094.
136. X. Z. Li, X. W. Wei, Y. Ye. "Template electrodeposition to cobalt-based alloys nanotube arrays." *Mater. Lett.* 2009, 63, *Chem.* 63.5 (2009): 578–580.
137. D. E. Zhang, X. M. Ni, X. J. Zhang, H. G. Zheng. "Synthesis and characterization of Ni–Co needle-like alloys in water-in-oil microemulsion." *J. Magn. Mater.* 302.2 (2006): 290–293.
138. H. C. Jang, S. H. Ju, Y. C. Kang. "Spherical shape Ni–Co alloy powders directly prepared by spray pyrolysis." *J. Alloys Compd.* 478.1-2 (2009): 206–209.
139. Y.D. Li, L.Q. Li, H.W. Liao, H.R. Wang. "Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction." *J. Mater. Chem.* 9 (1999): 2675–2677.
140. C. Sangregorio, C. Julián Fernández, G. Battaglin, G. De, D. Gatteschi, G. Mattei, P. Mazzoldi. "Magnetic properties of Co–Ni alloy nanoparticles prepared by the sol-gel technique." *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276.1 (2004): e1251–e1252.
141. R. Brayner, M. J. Vaulay, F. Fiévet, T. Coradin. "Alginate-Mediated Growth of Co, Ni, and CoNi Nanoparticles: Influence of the Biopolymer Structure." *Chem. Mater.* 19.5 (2007): 1190-1198.
142. B. Naoufal, A. P. Peter, T. Zhen, H. Xin, Q. Fei, K. H. Kantharina. "Nickel and Nickel-Based Nanoalloy Thin Films from Alcohol-Assisted Chemical Vapor Deposition." *Chem. Mater.* 22.1 (2010): 92–100.
143. G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou, W. Wang. "High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni–Co alloys." *Electrochim. Acta* 51.1 (2005): 85–92.
144. C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, B. Chaudret. "Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles." *Nat. Mater.*, 4 4.10 (2005): 750–753.
145. P.Y. Li, J.A. Syed, X.K. Meng. "Sol–gel preparation and characterization of NiCo and Ni3Fe nanoalloys." *J. Alloys and Comp.* 512 (2012): 47– 51.



146. Q. Zeng, I. Baker, Y. Zhang. "Magnetic ordering of sputtered nanostructured Fe₅₀Ni₅₀ films." *IEEE. Trans. Magn.* 41.10 (2005): 3358–3360.
147. Q. Liao, R. Tannenbaum, Z. L. Wang. "Synthesis of FeNi₃ alloyed nanoparticles by hydrothermal reduction." *J. Phys. Chem. B.* 110.29 (2006): 14262–14265.
148. M.A. Domínguez-Crespo, M. Plata-Torres, A.M. Torres-Huerta, E.M. Arce-Estrada, J.M. Hallen-López. "Kinetic study of hydrogen evolution reaction on Ni₃₀Mo₇₀, Co₃₀Mo₇₀, Co₃₀Ni₇₀ and Co₁₀Ni₂₀Mo₇₀ alloy electrodes." *Mater. Charact.* 55.1 (2005): 83–91.
149. S. Thongmee, H.L. Pang, J.B. Yi, J. Ding, J.Y. Lin, L.H. Van. "Unique nanostructures in NiCo alloy nanowires." *Acta Mater.* 57.8 (2009): 2482–2487.
150. R. Fernandes, N. Patel, A. Miotello, M. Filippi. "Studies on catalytic behavior of Co–Ni–B in hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄." *J. Mol. Catal. A: Chem.* 298.1 (2009): 1-6.
151. C. Sun, J. S. Lee, M. Zhang. "Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery." *Adv Drug Deliv Rev.* 60.11 (2008): 1252-1265.
152. Y. Yang, L. Li, G. Chen, E. Liu. "Synthesis and characterization of iron-based alloy nanoparticles for magnetorheological fluids." *J. Magn. and Mag. Mater.* 320.15 (2008): 2030-2038.
153. A. Bianco, G. Gusmano, R. Montanari, G. Montesperelli, E. Traversa. "Preparation of NiCo metal powders by co-reduction of Ni (II) and Co(II) hydroxides for magnetoresistive sensors." *Mater. Lett* 19.5-6 (1994): 263–268.
154. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz. "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment." *J. Phys. Chem. B* 107.3 (2003): 668–677.
155. M.A. García-Contreras, S.M. Fernández-Valverde and J.R. Vargas-García. "Oxygen reduction reaction on cobalt–nickel alloys prepared by mechanical alloying." *J. Alloys and Comp.* 34-435 (2007): 522-524.
156. L.M. Chang, M.Z. An, S.Y. Shi. "Corrosion behavior of electrodeposited Ni–Co alloy coatings under the presence of NaCl deposit at 800 °C." *Mat. Chem. and Phys.* 94.1 (2005): 125–130.
157. M. Srivastava, V. E. Selvi, V. K. M. Grips, K. S. Rajam. "Corrosion Resistance and Microstructure of Electrodeposited Nickel–Cobalt Alloy Coatings." *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006): 3051–3060.
158. X. Li, F. C. Walsh and D. Pletcher. "Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13.3 (2011): 1162-1167.



159. F. Rosalbino, S. Delsante, G. Borzone, G. Scavino. "Electrocatalytic activity of crystalline Ni-Co-M (M = Cr, Mn, Cu) alloys on the oxygen evolution reaction in an alkaline environment." *J. Hydrogen Energ.* 38.25 (2013): 10170-10177.
160. C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. "Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and NiCo electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media." *J. Hydrogen Energ.* 38 (2013): 10157-10169.
161. B. Chi, J. B. Li, Y. S. Han, Y. J. Chen. "Effect of temperature on the preparation and electrocatalytic properties of a spinel NiCo₂O₄/Ni electrode." *Int. J. Hydrogen Energ.* 29.9 (2004): 605-610 .
162. H. B. Suffredini, J. L. Cerne, F. C. Crnkovic, S. A. S. Machado, L. A. Avaca. "Recent developments in electrode materials for water electrolysis." *Int. J. Hydrogen Energ.* 25.5 (2000): 415-423 .
163. C. Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali. "Nickel-cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media." *Int. J. of Hydrogen energ.* 34.5 (2009): 2101-2106.
164. S. Baranton, C. Coutanceau. "Nickel cobalt hydroxide nanoflakes as catalysts for the hydrogen evolution reaction." *Appl. Catal. B: Environmental* 136-137 (2013): 1-8.
165. N. S. Stephanie, G. Renaudin, A. Wieckowski. "Ni and/or Co nanoparticles as catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) at room temperature." *J. Electroanal. Chem.* 652.1-2 (2011): 44-51.
166. T. Roisnel J. Rodriguez Carbajal <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm> Sept de 2012.
167. V. K. Pecharsk P. Y. Zavalij Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, New York, USA, Springer, 2003.
168. B. Ravel, M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: dataanalysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*. *J. Synchrotron radiat.* 12 (2005) 537-541.
169. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Haandbook of Xray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.
170. "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database <http://srdata.nist.gov/xps/>." n.d.
171. S. Loidi, F.-Z. Bentayeb, W. Tebib, J.J. Suñol, L. Escoda, A.M. Mercier. "Stacking faults and phase transformations study in ball milled Co_{100-x}Cr_x (x = 0, 20, 50) alloys." *Mater. Chem. Phys.* 132.2-3 (2012): 761-765.
172. X. Wu, N. Tao, Y. Hong, G. Liu, B. Xu, J. Lu, K. Lu. "Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment." *Acta Materialia* 53.3 (2005): 681-691.



173. J. Bermudez Polonio. *Metodos de Difracción de Rayos X, Principios y Aplicaciones* . Madrid, España: Piramide, 1981.
174. P. Elumalaia, H. N. Vasan, M. Verelst, P. Lecante, V. Cales, P. Tailhades. "Synthesis and characterization of sub-micron size Co–Ni alloys using malonate as precursor." *Mat. Res. Bull.* 37.2 (2002): 353-363.
175. L. D. Rafailović, D. M. minić. "Deposition and characterization of nanostructured." *Hem. ind* 63.5a (2009): 557-569.
176. R. Castaner, C. Prieto, A. D. Andres, J. L. Martinez, J. L. Martinez Albertos, C. Ocal, R. Miranda. "The structural characterization of Co-Cu (100) superlattices by X-ray absorption spectroscopy." *J. of Physics: Condensed Matter* 6 (1994): 4981-4990.
177. F.J. Bonilla, A. Novikova, F. Vidal, Y. Zheng, E. Fonda, D. Demaille, V. Schuler, A. Coati, A. Vlad, Y. Garreau, M. Sauvage Simkin, Y. Dumont, S. Hidki, V. Etgens. "Combinatorial Growth and Anisotropy Control of Self-Assembled Epitaxial Ultrathin." *Alloy Nanowires, ACS Nano* 7 (2013): 4022-4029.
178. P. Gorria, R. Boada, A. Fernández-Martínez, G. Garbarino, R.I. Smith, J. Chaboy, J.I.G. Alonso, D. Martínez-Blanco, G.R. Castro, M. Mezouar, A. Hernando, J.A. Blanco. "Stress-induced Curie temperature increase in the Fe₆₄Ni₃₆ invar alloy, physica status solidi (RRL) – Rapid." *Res. Lett.* 3 (2009): 115-117.
179. M. Newville. *Fundamentals of XAFS*. Chicago, IL: University of Chicago, 2004.
180. F. Cardarelli, "Chapter 2 Ferrous Metals and Their Alloys." Cardarelli, François. *Materials Handbook*. Arizona, USA: Second Edition, 2008. 59-159.
181. C. Lacroix, "Magnetic properties of strongly frustrated and correlated systems." *Physica B* 404.19 (2009): 3038–3041.
182. Y. Gao, Y. Zhao, Q. Jiao, H. Li. "Microemulsion-based synthesis of porous Co–Ni ferrite nanorods and their magnetic properties." *J. Alloys and Comp.* 555 (2013): 95-100.
183. F. Nasirpouri, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.-G. Hosseini, M. Abdolmaleki. "An investigation on the effect of surface morphology and crystalline texture on corrosion behavior, structural and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline nickel films." *App. Surf. Sci.* 292 (2014): 795-805.
184. Y. Liu, W. E. Mustain. "Evaluation os tungsten carbide as the electrocatalyst support for platinum hydrogen evolution/oxidation catalysts." *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012): 8929-8938.
185. Pletcher, D. "A first course in Electrode Processes." (2009).



186. W.A. Badawy, F.M. Al-kharafi, J. R. Al-ajmi. "Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH." *J. App. Electrochem.* 30 (2000): 693-704.
187. R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pories, M. A. Pech-Canul. "Corrosion Resistance and Microstructure of Electrodeposited Zn and Zn Alloy Coatings." *Surf. Coat. Technol.* 92.1-2 (1997): 16-21.
188. A. Llavona, L. Pérez, M.C. Sánchez, V. De Manuel. "Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe-Ni alloys in nanopores." *Electrochim. Acta* 106 (2013): 392-397 .
189. M. Jafari Fesharaki, G. R. Nabiyouni, J. Dégil, L. Pogány, A. Révész, I. Bakonyi, L. Péter. "Anomalous codeposition of cobalt and ruthenium from chloride-sulfate baths." *J. Solid State Electrochem.* 16.2 (2012): 715-722.
190. M. M. Kamel. "Anomalous codeposition of Co-Ni: Alloys from gluconate baths." *J. App. Electrochem.* 37.4 (2007): 483-489.
191. S. Fletcher, "Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision." *Electrochim. Acta* 28.7 (1983): 917-923.
192. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin, G. Nelson. "The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential." *J. Electroanal. Chem.* 159.2 (1983): 267-285.
193. D. Li, A. Levesque, A. Franczak, Q. Wang, J. He, J. P. Chopart. "Evolution of morphology in electrodeposited nanocrystalline Co-Ni films by in-situ high magnetic field application." *Talanta* 110 (2013): 66-70.
194. A. Brenner. *Electrodeposition of alloys principles and practice Vol. II*. New York: Academic Press, 1963.
195. P. Fricoteaux, C. Rousse. "Influence of substrate, pH and magnetic field onto composition and current efficiency of electrodeposited Ni-Fe alloy." *J. Electroanal. Chem.* 612 (2008): 9-14.
196. O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi. "The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel ." *Electrochim. Acta* 48 (2003): 2551-2562.
197. R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani, C. R. Tomachuk. "zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths ." *J. Appl. Electrochem* 27 (1997): 1088-1094.
198. T. V. Byk, T. V. Gaevskaya, L.S. Tsybulska. "Effect of electrodeposition conditions on the composition microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings ." *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008): 5817-1823.



199. S. L. Díaz, O. R. Mattos, O. E. Barcia, F. J. F. Miranda. "Zn-Fe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements ." *Electrochim. Acta* 47 (2002): 4091-4100.
200. K.Y. Sasaki, J.B. Talbot. "Electrodeposition of Iron-Group Metals and Binary Alloys from Sulfate Baths I. Experimental study." *J. Electrochem. Soc.* 145.3 (1998): 981-990.
201. N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt. "Anomalous codeposition of iron group metals - I. Experimental results." *J. Electrochem. Soc.* 146.8 (1999): 2886-2891.
202. E. Gomez, S. Pane, X. Alcobe, E. Valles. "Influence of a cationic surfactant in the properties of cobalt-nickel electrodeposits." *Electrochim. Acta* 51.26 (2006): 5703-5709.
203. G.Y. Qiao, T.F. Jing, N. Wang, Y.W. Gao, X. Zhao, J.F. Zhou, W. Wang. "High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloys." *Electrochim. Acta* 51.1 (2005): 85-92.
204. A. M. El-Sherik, U. Erb. "Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition." *J. Mater. Sci.* 30.22 (1995): 5743-5749.
205. R. S. Smith, L. E. Godycki, J. C. Lloyd. "Effects of Saccharin on the Structural and Magnetic Properties of Iron-Nickel Film." *J. Electrochem. Soc.* 108.10 (1961): 996-998
206. Y. Nakamura, N. Kaneko, M. Watanabe, H. Nezu. "Effects of saccharin and aliphatic alcohols on the electrocrystallization of nickel." *J. Appl. Electrochem.* 24.3 (1994): 227-232.
207. P. Poudroux, I. Chassaing, J.P. Bonino, A. Rousset. "Plating of nickel-phosphorus multilayer alloys: current pulse effects on the microstructural and mechanical properties." *Surf. and Coat. Tech* 45.1-2 (1991): 161-170.
208. R. T. C. Choo, J. M. Toguri, A. M. El-Sherik, U. Erb. "Mass transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating." *J. of App. Electrochem.* 25.4 (1995): 384-403.
209. V. Ganesh, D. Vijayaraghavan, V. Lakshminarayanan. "Fine grain growth of nickel electrodeposit: effect of applied magnetic field during deposition." *Appl Surf Sci.* 240.1-4 (2005): 286–295.
210. A. Gelali, A. Ahmadpourian, R. Bavadi, M. R. Hantehzadeh, A. Ahmadpourian. "Characterization of Microroughness Parameters in Titanium Nitride Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering." *J. Fusion Energy* 31.6 (2012): 586-590.
211. L. Vázquez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia. "Validity of the Linear Growth Equation for Interface Evolution for Copper Electrodeposition in the Presence of Organic Additives." *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 709 79 (1997): 709-712.



212. S. Mendez, G. Andreasen, P. Schilardi, M. Figueroa, L. Vázquez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia. "Dynamic scaling exponents of copper electrodeposits from scanning force microscopy imaging. Influence of a thiourea additive on the kinetics of roughening and brightening." *Langmuir* 14.9 (1998): 2515-2524.
213. Y.H. You, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu. "Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent." *Surf. Coat. Tech.* 206.17 (2012): 3632-3638.
214. B. Tury, M. Lakatos-Varsányi, S. Roy. "Ni–Co Alloys Plated by Pulse Currents." *Surf. Coat. Technol.* 200.24 (2006): 6713–6717.
215. D. Díaz-Fernández, J. Méndez, F. Yubero, G. Domínguez-Cañizares, A. Gutiérrez, L. Soriano. "Study of the early stages of growth of Co oxides on oxide substrates." *Surf. and Interface Anal.* ((2014)): DOI 10.1002/sia.5366.
216. I. Preda, R.J.O. Mossaneck, M. Abbate, L. Alvarez, J. Méndez, A. Gutiérrez, L. Soriano. "Surface contributions to the XPS spectra of nanostructured NiO deposited on HOPG." *Surf. Sci.* 606 (2012): 1426-1430.
217. G. Palasantzas, Y.-P. Zhao, M. De Hosson, G.-C. Wang. "Roughness effects on magnetic properties of thin films." *Physica B.* 283 (2000): 199–202.
218. D.J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design*. 2nd Edition . Amsterdam: Elsevier, 1979.
219. F. C. Walsh, *A first course in electrochemical engineering, The electrochemical engineering consultancy*. UK: Alresford, 1993.
220. M. Yasir Rafique, Liqing Pan, Waheed S. Khan, M. Zubair Iqbal, Hongmei Qiu, M. Hassan Farooq, Mujtaba Ellahi, Zhengang Guo. "Controlled synthesis, phase formation, growth mechanism, and magnetic properties of 3-D CoNi alloy microstructures composed of nanorods." *Cryst. Eng. Comm.* 15 (2013): 5314-5325.
221. K. Mei Hyie, N. Azrina Resali, W.N. Roslini Abdullaha, W.T. Chong. "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Pure Cobalt Coating: Effect of pH." *Proc. Eng.* 41 (2012): 1627-1633.
222. A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Canada: John Wiley, 1980.
223. N. R. Elezovic, B. M. Babic, Lj. Gajic-Krstajic, P. Ercius, V. R. Radmilovic, N. V. Krstajic, Lj. M. Vracar. "Pt supported on nano-tungsten carbide as a beneficial catalyst for oxygen reduction reaction in alkaline solution." *Electrochim. Acta* 69 (2012): 239-246.
224. N. A. Anastasijevic, V. Vesovic, R. R. Adzic. *Electroanal Chem* 229 (1897): 305.
225. J. O'M Bockris, B.E. Conway. *Modern Aspects of Electrochemistry*. N.Y. USA.: Plenum, 1969.



226. R.G. Gonzalez Huerta. *Síntesis y Estudio Electrocatalítico de Compuestos de Rutenio para su Aplicación en una Celda de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico*. México, D.F. : CINVESTAV, México, 2005.
227. R. Orináková, A. Turonová, D. Kladeková, M. Gálova and R. Smith. "Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys." *J. App. Electrochem.* 36.63 (2006): 957-972.
228. Mohanty, U. S. "Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals." 41 (2011): 257-270.
229. R., Birringer. "Nanocrystalline Materials." *Mater. Sci. Eng. A* 117 (1989): 33-43.
230. R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter. *Suppl. Trans. JIM* 27 (1986): 43.
231. U. Erb, G. Palumbo, B. Szpunar, K.T. Aust. "Electrodeposited vs. consolidated nanocrystals: differences and similarities." *Nanostructured Mater.* 9.1-8 (1997): 261-270.
232. S. J. Thorpe, B. Ramaswami, and K. T. Aust. "Corrosion and Auger Studies of a Nickel-Base Metal-Metalloid Glass." *J. Electrochemical Soc.* 135 (n.d.): 2162-2170.
233. B.H. Kear, L.E. McCandlish. "Chemical processing and properties of nanostructured WC-Co materials." *Nanostructured Mater.* 3.1-6 (n.d.): 19-30.
234. C. Massimiliano, K. Yolande, K. Philippe, S. Philippe. "CVD from ethylene on cobalt ferrite catalysts: The effect of the support." *Letters to the Editor / Carbon* 43 (2005): 2817-1833.
235. U. R.Cho, K. Wang, G. W. Kim, B. H. Koo. "Effects of Ag Seed on Synthesis of FeCo Nano-Particles Prepared via the Polyol Method." *Journal of Materials Sci.& Tech.* 26.7 (2010): 660-664.
236. Y. Yong, X. Cailing, X. Yongxin, W. Tao, L. Fashen. "Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates." *J. Alloys and Comp.* 493.1-2 (2010): 549-552.
237. J. A. Betancourt Cantera, F. Sánchez De Jesús, A. M. Bolarín Miró, I. Betancourt, G. Torres Villaseñor. "Structural analysis and magnetic properties of solid solutions of Co-Cr system obtained by mechanical alloying." *J. Mag. Mag. Mater.* (2013).
238. Q.F. Zhou, L.Y. Lu, L.N. Yu, X.G. Xu, Y. Jiang. "Deposition, Multifunctional Co-Mo films fabricated by electrochemical". *Electrochim. Acta* 106 (2013) 258– 263.
239. Z. Ghaferi, K. Raeissi, M. A. Golozar, H. Edris. "Characterization of nanocrystalline Co-W coatings on Cu substrate, electrodeposited from a citrate-ammonia bath." 206.2-3 (2011): 497–505.



240. M. Donten, T. Gromulski, Z. Stojek. "The interface between metallic substrates and layers of electrodeposited Co–W amorphous alloys." *J. Alloys and Comp.* 279.2 (1988): 272-278.
241. R. A. C. Santana, A. R. N. Campos, E. A. Medeiros, A. L. M. Oliveira, L. M. F. Silva, S. Prasad. "Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy." *J. Mater. Sci.* 42.22 (2007): 9137-9144.
242. L. Shi, C. F. Sun, P. Gao, F. Zhou, W. M. Liu. "Electrodeposition and Characterization of Ni-Co-Carbon Nanotubes Composite Coatings." *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006): 4870–4875.
243. D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, A. Ulus. "The Role of Anion Additives in the Electrodeposition of Nickel–Cobalt Alloys from Sulfamate Electrolyte." *Electrochim. Acta* 47 (2002): 2707–2714 .
244. S. M. Beloglazov. "Absorption of Hydrogen by Steel During Pickling and Electroplating." *Fiz.-Khim. Mekh. Mater.* 1 (1965): 283–288.
245. D. Kim, D. Y. Park, B. Y. Yoo, P. T. A. Sumodjo, N. V. Myung. "Magnetic Properties of Nanocrystalline Iron Group Thin Film Alloys Electrodeposited from Sulfate and Chloride Baths." *Electrochim. Acta* 48 (2003): 819–830 .
246. G. D. Hibbard, K. T. Aust, U. Erb. "Thermal Stability of Electrodeposited Nanocrystalline Ni–Co Alloys." *Mater. Sci. Eng. A* 433 (2006): 195–202 .
247. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu. "Microstructure and Tribological Properties of Electrodeposited Ni–Co Alloy Deposits." *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005): 326–332.
248. M. Torabi, A. Dolati. "A kinetic study on the electrodeposition of nickel nanostructure and its electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction." *J Appl Electrochem* 40 (2010): 1941–1947.
249. J. P. Reekstin. "Zero magnetostriction composition of NiFe films." *J. App. Phys.* 38.3 (1967): 1449-1450.
250. D. H. Hana, J. G. Zhu, J. H. Judy, J. M. Sivertsen. "Effect of stress on exchange coupling field, coercivity, and uniaxial anisotropy field of NiFe/NiO bilayer thin films." *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997): 664-666.
251. C. Yuan-Tsung, T. Jiun-Yi, S. Tzer-Shin, Y.C. Lin, S.H. Lin. "Effect of grain size on magnetic properties and microstructure of Ni₈₀Fe₂₀ thin films." *Thin Solid Films* 544.1 (2013): 602–605.
252. Yuan, M.L., Tao, J.H., Yu, L., Song, C., Qiu, G.Z., Li, Y., Xu, Z.H. "Synthesis and magnetic properties of Fe-Ni alloy nanoparticles obtained by hydrothermal reaction." *Advanced Mater. Res.* 239-242 (n.d.): 748-753 .



253. F. Mirhoseini, A. Bateni, S. Firoozi. "Gas phase synthesis of Ni₃Fe nanoparticles by magnesium reduction of metal chlorides." *Powder Tech.* 228 (n.d.): 158-162 .
254. S. Gurmen, B. Ebin, S. Stopić, B. Friedrich. "Nanocrystalline spherical iron-nickel (Fe-Ni) alloy particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR)." *J. Alloys and Comp.* 480.2 (2009): 529-533.
255. S. F. Moustafa, W. M. Daoush. "Synthesis of nano-sized Fe-Ni powder by chemical process for magnetic applications." *J. Mater. Process. Tech.* 8.1-3 (2007): 59-63.
256. F. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston. "Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles." *Chem. Rev.* 108.3 (2008): 845–910.
257. L. Bouhouch, M. Fadel, E. Hilali. "Magnetic properties of the electrolytic super alloys Ni-Fe." *Phys. Status Solidi C.* 3.9 (2006): 3253–3256.
258. E. Chassaing, N. Portail, A. F. Levy, G. Wang. "Characterisation of electrodeposited nanocrystalline Ni-Mo alloys." *J. Appl. Electrochem.* 34.11 (2004): 1085-1091.
259. P. Balaz, E. Godocikova, L. Kril'ova, P. Lobotka, E. Gock. "Preparation of nanocrystalline materials by high-energy milling." *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 386, 442. 386.1-2 (2004): 442-446.
260. N. Osterwalder, C. Capello, K. Hungerbuhler, W. J. Stark. "Energy consumption during nanoparticle production: How economic is dry synthesis?" *J. Nanopart. Res.* 8.1 (2006): 1-9.
261. S. D. De la Torre, D. Oleszak, A. Kakitsuji, K. Miyamoto. "Nickel-molybdenum catalysts fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering." *Mater. Sci. Eng. A* 276.1-2 (2000): 226-235.
262. P. Kedzierzawski, D. Oleszak, M. Janik-Czachor. "Hydrogen evolution on hot and cold consolidated Ni-Mo alloys produced by mechanical alloying." *Mater. Sci. Eng. A.* 300.1-2 (2001): 105-112.
263. R. N. Grass, T. F. Albrecht, F. Krumeich, W. J. Stark. "Large-scale preparation of ceria/bismuth metal-matrix nano-composites with a hardness comparable to steel." *J. Mater. Chem.* 17.15 (2007): 1485-1490 .
264. M. Zubris, R. B. King, H. Garmestani, R. Tannenbaum. "FeCo nanoalloy formation by decomposition of their carbonyl precursors." *J. Mater. Chem.* 15.12 (2005): 1277–1285.
265. P.Y. Li, H.M. Lu, Z.H. Cao, S.C. Tang, X.K. Meng, X.S. Li, Z.H. Jiang. "Order-disorder transition and Curie transition in nanoalloy." *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009): 213112.
266. M. Cheng, M. Wen, S. Zhou, Q. Wu, B. Su. "Solvothermal Synthesis of NiCo Alloy Icosahedral Nanocrystals." *Inorg. Chem.* 51.3 (2012): 1495–1500.



267. Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, E.Y. Panchenko, E.G. Zakharova, V.A. Kirillov, S.P. Efimenko, H. Sechitoglu. "Effects of shape memory and superelasticity in FeNiCoTi single crystals with $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ thermoelastic martensitic transformation." *Doklady Akademii Nauk* 394.1 (2004): 54-57 .
268. M. López, M. E. Gómez, D. Reyes, K. Ramam, R. V. Mangalaraja, P. Prieto, J. Jiménez. "The structure and its dependence on the magnetic properties of Ni 5CoXCu95-X alloys produced by mechanical alloying and subsequent annealing." *Mater. Sci. Forum* 638-642 (2010): 3876-3882.
269. S.I. Cordoba, R.E. Carbonio, M. Loprz Teijelo, V.A. Macagno. "The effect of iron hydroxide on nickelous hydroxide electrodes with emphasis on the oxygen evolution reaction." *Electrochim. Acta* 32.5 (1987): 749–755.
270. Y. Zhang, X. Cao, H. Yuan, W. Zhang, Z. Zhou. "Oxygen evolution reaction on Ni hydroxide film electrode containing various content of Co." *Int. J. Hydrogen Energy* 24.6 (1999): 529–536.
271. J.P. Singh, N.K. Singh, R.N. Singh. "Electrocatalytic activity of metal-substituted Fe₃O₄ obtained at low temperature for O₂ evolution." *Int. J. Hydrogen Energ.* 24.5 (1999): 433–439.
272. Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Hishida, E. Sato. "Oxygen evolution on La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO₃ series oxides." *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980): 2360–2364.
273. Hall, D. E. "Alkaline Water Electrolysis Anode Materials." *J. Electrochem. Soc.* 132.2 (1985): 41C-48C.
274. J. Chatterjee, M. Bettge, Y. Haik, C. J. Chen. "Synthesis and characterization of polymer encapsulated Cu–Ni magnetic nanoparticles for hyperthermia applications." *J. Mag. and Mag. Mater.* 293.1 (2005): 303–309.
275. B. Chi, J. B. Li, Y. S. Han, J. H. Dai. "Effect of precipitant on preparation of Ni–Co spinel oxide by coprecipitation method." *Mater. Lett.* 58.9 (2004): 1415-1418.
276. R. Bogglo, A. Carugati, G. Lodi, S. Trasatti. "Mechanistic study of C12 evolution at Ti-supported Co₃O₄ anodes." *J. Appl. Electrochem.* 15.3 (1985): 335-349 .
277. B. Marsan, N. Fradette, G. Beaudoin. "Physicochemical and electrochemical properties of CuCo₂O₄ electrodes prepared by thermal decomposition for oxygen evolution." *J. Electrochem. Soc.* 139.7 (1992): 1889-1896 .
278. L. A. De Faria, M. Prestat, J. F. Koenig, P. Chartier, S. Trasatti. "Surface properties of NiCo mixed oxides: a study by X-rays, XPS, BET and PZC." *Electrochim. Acta* 44.8-9 (1998).
279. B. Chi, H. Lin, J. Li, N. Wang, J. Yang. "Comparison of three preparation methods of NiCo₂O₄ electrodes." *Int. J. of Hydrogen Energ.* 31.9 (2006): 1210-1214.



280. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu T. "Graded composition and structure in nanocrystalline Ni-Co alloys for decreasing internal stress and improving tribological properties ." *J. Phys., D. Appl. Phys.* 38.8 (2005): 1318–1324.
281. Waterland, Mark. <http://nanoscience.massey.ac.nz/#3>. n.d.
282. S. A. Makhoulf, M. A. Kassem, M. A. Abdel-Rahim. "Particle size-dependent electrical properties of nanocrystalline NiO." *J Mater Sci* 44.13 (2009): 3438–3444.
283. S. Singh, P. Srivastava, G. Singh. "Nanorods, nanospheres, nanocubes: Synthesis, characterization and catalytic activity of nanoferrites of Mn, Co, Ni, Part-89." *Mater. Res. Bull.* 48 (2013): 739–746.
284. H. Zhang, Y. A. Alhamed, Y. Kojima, A. A. Al-Zahrani, H. Miyaoka, L. A. Petrov. "Structure and catalytic properties of Ni/MWCNTs and Ni/AC catalysts for hydrogen production via ammonia decomposition." *Int. J. of Hydrogen Energy* 39.1 (2014): 277-287 .
285. S. Singh, P. Srivastava, G. Singh. Nanorods, nanospheres, nanocubes: Synthesis, characterization and catalytic activity of nanoferrites of Mn, Co, Ni, Part-1. *Mater. Res. Bull.* 49 (2013) 739–746.
286. D. Diercks, W. Shack, J. Muscara. "Overview of steam generator tube degradation and integrity issues." *Nuclear Engi. Design* 194.1 (1999): 19-30.
287. E.A Soltan, S.A Nosier, A.Y Salem, I.A.S Mansour, G.H Sedahmed. "Mass transfer behaviour of a flow-by fixed bed electrochemical reactor under different hydrodynamic conditions." *Chem. Eng. J.* 19.1 (2003): 33-44.
288. V Rashkova, S Kitova, I Konstantinov, T Vitanov. "Vacuum evaporated thin films of mixed cobalt and nickel oxides as electrocatalyst for oxygen evolution and reduction." *Electrochim. Acta* 47.10 (2002): 1555-1560.
289. H. Jang, Ch. Park, H. Kwon. "Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Ni in pH 8.5 buffer solution,." *Electrochim. Acta* 50.16-17 (2005): 1503-3508.
290. D. Sazou, M. Pagitsas, G. Kokkinidis. "Current oscillations during electrodisolution of a cobalt electrode induced by the presence of nitrate ions in sulphuric acid solutions." *J. Electroanal. Chem.* 289.1-2 (1990): 217-235.
291. R. Frankenthal, J. Kruger. *Passivity of Metals*. New Jersey: The Electrochemical Society, Princeton, 1978.
292. A. Bewick, C. Gutiérrez, G. Larramona. "An in-situ IR spectroscopic study of the anodic oxide film on cobalt in alkaline solutions." *J. Electroanal. Chem.* 333.1-2 (1992): 165-175.
293. Xu K, Lao SJ, Qin HY, Liu BH, Li ZP. "A study of the direct dimethyl ether fuel cell using alkaline anolyte." *J. Power Sources* 195.17 (2010): 5606-5609.

